

**DIE OPTIMIERUNG VON
IONENAUSTAUSCHER-TRENNANLAGEN**

Siegfried Müller

1976

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

DIE OPTIMIERUNG VON
IONENAUSTAUSCHER - TRENNANLAGEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Siegfried Müller

aus
München

1975



Berichterstatter : Prof. Dr. Gerhard Dickel

Prof. Dr. Gerhard Ertl

Tag der mündlichen Prüfung : 12. März 1976

Meiner Mutter



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Gerhard Dickel,
danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und die
wertvollen Ratschläge und Anregungen zu seiner Bearbeitung.

Den Vorständen des Instituts für Physikalische Chemie der
Universität München,

Herrn Professor Dr. Gerhard Ertl
und Herrn Professor Dr. Jürgen Voigtländer,
schulde ich Dank für die freundliche Bereitstellung des Arbeits-
platzes und der Einrichtungen des Instituts.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewäh-
rung einer Sachbeihilfe.

Inhalt

1. Einleitung und Problemstellung	11
2. Grundsätzliches zum Trennverfahren mit Ionenaustauschern	14
2.1. Der Elementartrennfaktor	14
2.2. Das fraktionierte Restverfahren	16
2.3. Das diskontinuierliche Restverfahren	18
2.4. Die Bandmethode	19
2.5. Das bewegte Austauscherbett	20
3. Eigenschaften des verwendeten Austauschers	23
3.1. Austauschermaterial	23
3.2. Beladungswert (Kapazität)	24
3.3. Austauschgleichgewicht und Selektivität	31
3.4. Bestimmung des Elementartrennfaktors und der Selektivitätskurve	33
3.5. Die Hilfskationen	41
3.6. Kinetik des Ionenaustausches	45
4. Die Nachweismethoden	51

4.1. Quantitative Bestimmung des Kaliums mit Kalignost	51
4.2. Die Veraschung des Austauschers in wäßriger Lösung	53
4.3. Die auftriebsgravimetrische Bestimmung der Austauscherbeladung	55
5. Die Trennsäule	60
5.1. Beschreibung der Trennsäulenanlage	60
5.2. Das Gegenstromverfahren	64
5.2.1. Das Beladungsstück	64
5.2.2. Der Trennteil	67
5.2.3. Der Regenerierteil	68
5.3. Inbetriebnahme der Anlage	69
6. Theorie	71
6.1. Die Transportgleichung	71
6.2. Die Optimierung	73
6.3. Die ideale Kaskade	75
6.4. Die Normalkaskade	77
6.5. Die rechteckige Kaskade	84

7. Messungen	89
7.1. Anfangstransport und parasitärer Korrekturfaktor	89
7.2. Trennstufenzahl ohne Entnahme	97
7.3. Trennstufenzahl mit Entnahme	129
8. Zusammenfassung	139
9. Literatur	141
Lebenslauf	

1. Einleitung und Problemstellung

Im Jahre 1939 hat L. Onsager (Lit. 1) eine aus der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse folgende Optimierungsbedingung angegeben, die speziell für Trennrohr-Anlagen gedacht war. Diese wurde von K. Cohen (Lit. 2) zur Berechnung seiner Uran-Trennanlagen verwendet. R.C. Jones und W.H. Furry (Lit. 3) verwendeten die Onsager'sche Methode, um ein Verfahren zur Berechnung von Trennrohr-Kaskaden anzugeben. Nachdem diese Methode reichlich umständlich und zeitraubend war, haben G. Dickel und E. Trötsch (Lit. 4 - 8) ein sehr bequemes allgemeines Verfahren zur Optimierung solcher Anlagen entwickelt. Es erlaubt, mit Hilfe der Variationsrechnung eine Normalkaskade zu ermitteln, die man graphisch darstellt und aus der man durch einfache Transformation die Baumaße aller möglichen Trennanlagen bestimmen kann. Das erspart zeitraubende Rechnungen und ermöglicht es auch ohne Kenntnis der Variationsrechnung, mittels des Diagramms die Baumaße festzulegen.

Eine wesentliche Voraussetzung dieses Verfahrens ist, daß man in einer kleinen Versuchsanlage zunächst zwei charakteristische Trennrohr-Parameter messen muß. Auf diese Weise wird beim

Bau einer großen Trennanlage den wirklichen Gegebenheiten voll Rechnung getragen. So lieferten auch die Experimente, die mit Trennrohr-Kaskaden durchgeführt wurden, eine praktisch vollkommene Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis. In dieser Arbeit (Lit. 9) sind Berechnungsbeispiele aufgeführt; dort ist auch das dazu benötigte Normaldiagramm dargestellt. G. Dickel (Lit. 10) hat weiterhin dargelegt, wie diese Methode auch auf andere Trennverfahren ausgeweitet werden kann.

Die Absicht der vorliegenden Arbeit war nun, dieses Optimierungsverfahren auch auf Ionenaustauschersäulen anzuwenden. Dazu war es, nachdem die Normaldiagramme bereits zur Verfügung standen, noch erforderlich, die zweckmäßigsten Meßparameter zu ermitteln. Ein Anfang in der Lösung dieses Problems wurde bereits in einer früheren Arbeit (Lit. 11) durch die Bestimmung des Anfangstransportes gemacht. Die dort beschriebenen Ergebnisse wurden in die vorliegende Arbeit aufgenommen.

L. Onsager (Lit. 1) hat als erster die Fragestellung aufgegriffen, wie eine für die Praxis interessante optimale Trennleistung zu erreichen sei. Das Resultat seiner Überlegungen läßt sich am anschaulichsten durch eine weitere Optimalbedingung (Lit. 9)

ausdrücken. In der vorliegenden Arbeit wurde auch dieses theoretische Ergebnis im Experiment verifiziert.

2. Grundsätzliches zum Trennverfahren mit Ionenaustauschern

2.1. Der Elementartrennfaktor

Ionenaustauscher sind Substanzen, die in Kontakt mit Salzlösungen einen Teil der Ionen aus der Lösung aufnehmen und dafür eine äquivalente Menge anderer Ionen abgeben. Es stellt sich nach einiger Zeit ein Verteilungsgleichgewicht der einzelnen Ionensorten zwischen Austauscher und Lösung ein, das einerseits von der Austauschersorte, andererseits von den Ionenarten abhängt.

Der Austausch zweier Kationen m und n zwischen Austauscher und Lösung erfolgt streng stöchiometrisch und entspricht der Ionengleichung:



Index I bedeutet, daß sich das Metallion in der festen Austauscherphase, Index II, daß es sich in der Lösungsphase befindet. Die Reaktion ist reversibel, d.h. es stellt sich von beiden Seiten derselbe Endzustand ein. Man kann auf diese Reaktion annähernd das Massenwirkungsgesetz anwenden. Die Gleichgewichtskonstante K des Ansatzes für das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[n_{II}] \cdot [m_I]}{[n_I] \cdot [m_{II}]} = K \quad (2.02)$$

wird hier als Trennfaktor bezeichnet. Er ist ein Maß für die Konzentrationsverhältnisse der beiden Kationen m und n in der Lösung und im Austauscher, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden. Dies ist ersichtlich, wenn man die Gleichung (2.02) umformt:

$$\frac{\frac{[n]}{[m]} \text{ Lösung}}{\frac{[n]}{[m]} \text{ Austauscher}} = K \quad (2.03)$$

Durch die eckigen Klammern seien die betreffenden Konzentrationen in Mol bzw. Val pro Volumeneinheit ausgedrückt (beim Austauscher auf das Eigenvolumen bezogen). Dieser Trennfaktor K ist genaugenommen der Einzel- oder Elementartrennfaktor. Er gibt die Konzentrationsverschiebung an, die entsteht, wenn Lösung und Austauscher ein einziges Mal ins Gleichgewicht gesetzt werden. Im allgemeinen wird die Verteilung zweier verschiedener Ionenarten in Austauscher und Lösung nicht gleich sein, d.h. K ist dann von 1 verschieden. Dies bedeutet, daß sich eine Komponente im Austauscher, die andere in der Lösung

anreichert. Trennt man nach der Gleichgewichtseinstellung die beiden Phasen, so haben wir unser Kationengemisch in zwei Teile geteilt, die sich in ihrer Zusammensetzung um den Faktor K unterscheiden. Diese Anreicherung eines Ions in einer der beiden Phasen gibt die Möglichkeit einer weitergehenden Ionentrennung, wenn der Vorgang genügend oft wiederholt wird. Eine ausführliche Beschreibung und Begründung der einzelnen Trennverfahren mit Ionenaustauschern ist schon in Arbeiten von G. Böhm (Lit. 12;13), K. Becker (Lit. 14;15) und P. Deufel (Lit. 16) enthalten, sodaß hier nur noch das Wichtigste und zum Verständnis des Folgenden Nötige wiedergegeben werden soll.

2.2. Das fraktionierte Restverfahren

Das fraktionierte Restverfahren ist eine stufenweise Anreicherung durch oftmalige Anwendung des Elementartrenneffekts. Wir nehmen an, daß Metallionen m und n vorliegen und sich m im Austauscher und n in der Lösung anreichert. Die Ausgangslösung wird nun mit einem Austauscher zusammengebracht, der mit einem Hilfskation beladen ist. Zweckmäßigerweise wählt man hierzu ein Ion, das sich später leicht von den beiden anderen abtrennen läßt, z.B. H^+ . Nach Ablauf der Reaktion werden Lö-

sung und Austauscher getrennt und die an n etwas angereicherte Lösung durch Eindampfen neutralisiert. Ein Teil der H^+ -Ionen ist nämlich vom Austauscher in die Lösung übergetreten, um einer äquivalenten Menge Metallionen im Austauscher Platz zu machen. Es tritt nicht nur ein Verteilungsgleichgewicht zwischen m und n auf, sondern ebenfalls zwischen H^+ - und Metall-Ion. Hierbei sind m und n gleichgesetzt, da sie bezüglich der Verteilung gewöhnlich weit mehr übereinstimmen als H^+ - und Metall-Ion. Die aus dem neutralen Salz gewonnene Lösung wird wieder mit frischem Austauscher versetzt und nochmals an n angereichert. Bei jeder Anreicherung verbleibt aber ein Teil der ursprünglich eingesetzten Salzmenge im Austauscher und geht dadurch verloren. Dieses Verfahren erfordert eine große anfängliche Substanzmenge, wenn die Trennung durch viele Wiederholungen der einzelnen Schritte hochgetrieben werden soll. Somit ist diese Methode sehr umständlich und zeitraubend und mit großen Verlusten verbunden. Ein besseres Verfahren ist hingegen das von G. Böhm (Lit. 13) so bezeichnete diskontinuierliche Restverfahren.

2.3. Das diskontinuierliche Restverfahren

Ein langes Rohr, die "Trennsäule", wird mit gekörntem Austauscher gefüllt und die Ausgangslösung von unten nach oben durch das Rohr gespült. Der Austauscher muß dabei wieder mit einem Hilfskation beladen sein, das sich leicht von den zu trennenden Ionen aus dem Austauscher verdrängen läßt. Die Lösung dringt dann langsam nach oben vor, wobei sich die Lösungss-"Spitze" immer mehr an n anreichert, während sich die Zusammensetzung der Lösung von der Spitze abwärts rasch der unserer Ausgangslösung nähert. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die ständig von unten nachströmende Ausgangslösung den Austauscher bald so belädt, daß sie ihn unverändert passieren kann. Alle Teile der Säule, in denen unveränderte Ausgangslösung und Austauscher im Gleichgewicht stehen, sind für die Trennung also ohne Bedeutung geworden. Hat man einmal die angereicherte Spitze abgenommen, so muß der Austauscher erst wieder regeneriert, d.h. neu mit Wasserstoff beladen werden. Dabei tritt nun der größte Teil des eingesetzten Lösungsgemisches in unveränderter Zusammensetzung aus. Zum Schluß kommt noch eine kleine Menge, die der Spitze von vorhin entspricht, als "Ende"; hier ist das andere Metallion m angerei-

chert, das vorher bevorzugt vom Austauscher aufgenommen worden war. Daraufhin kann der Anreicherungsverfahren von vorn beginnen. Auch bei dieser Methode ist kein kontinuierlicher Betrieb möglich.

2.4. Die Bandmethode

Der hauptsächliche Nachteil der eben beschriebenen Methode liegt darin, daß nur eine kleine Menge der eingesetzten Ionen als Spitze oder Ende gewonnen wird, während der größte Teil von der Trennung überhaupt nicht berührt wird. Diesen Mangel vermeidet die Bandmethode, bei der nur ein kurzes Stück der Säule am oberen Ende mit den zu trennenden Ionen beladen wird. Dieses "Band" wird dann durch eine Lösung von stärker austauschenden Kationen nach unten gewaschen. Beladung und Rückaustausch werden hier also in einem Arbeitsgang durchgeführt. Am unteren Ende der Trennsäule ist das Band in eine Spitze und ein unmittelbar anschließendes Ende entwickelt.

Die eben besprochenen drei Methoden haben gemeinsam, daß nur die Flüssigkeit bewegt wird, während das Austauscherbett unbewegt bleibt. Die ersten beiden Verfahren sind Restverfahren und

diskontinuierlich. Von einer großen eingesetzten Substanzmenge wird nur ein kleiner Teil getrennt oder angereichert gewonnen, da nur Spitze und Ende angereichert abgenommen werden können. Das dritte Verfahren ist ebenfalls diskontinuierlich, aber kein Restverfahren. Die ganze, im ursprünglichen Band eingesetzte Menge wird entwickelt, ausgewaschen und abgenommen. Auch hier ist die Menge, die den größten Trenneffekt aufweist, sehr klein.

2.5. Das bewegte Austauscherbett

G. Dickel (Lit. 17) hat auf die Vorteile hingewiesen, die der Übergang zum bewegten Austauscherbett mit sich bringt. Wird nämlich der Austauscher entgegen dem Flüssigkeitsstrom bewegt, so kann bei entsprechend gewähltem Strömungsverhältnis von flüssiger zu fester Phase die Spitze stets in gleicher Höhe gehalten werden. Es ist dann möglich, an einer bestimmten Stelle der Säule laufend eine Fraktion abzunehmen, die in ihrer Zusammensetzung der Spitze beim diskontinuierlichen Verfahren entspricht. Hierbei handelt es sich jedoch immernoch um ein Restverfahren, da der größte Teil der eingesetzten Substanzmenge durch den Austauscher nach unten aus der Säule entfernt wird.

Gelingt es, die Ionen aus dem Austauscher zu verdrängen und dem nach oben gerichteten Lösungsstrom wieder zuzuführen, so tritt kein Substanzverlust mehr ein; wir haben ein echtes Gegenstromverfahren mit zwei Phasenumkehrstellen. Die obere Phasenumkehr wird, wie schon angedeutet, dadurch erreicht, daß am oberen Ende der Trennsäule Austauscher eingeführt wird, der mit einem leicht verdrängbaren Hilfskation beladen ist. Während dieser Austauscher nach unten gleitet und die Lösung nach oben strömt, wird das Hilfskation durch die in der Lösung befindlichen zu trennenden Kationen verdrängt und mit der Flüssigkeitsströmung nach oben mitgenommen. Gleichzeitig führt der Austauscher die zu trennenden Ionen wieder dem eigentlichen Trennteil zu. Es kann also keine Substanz nach oben entweichen. Die untere Phasenumkehr wird ganz ähnlich erreicht; man läßt von unten eine Lösung mit einem zweiten Hilfskation zuströmen, das die zu trennenden Kationen leicht aus dem Austauscher verdrängt. Dann wird dieses Hilfskation vom Austauscher mit nach unten in das Sammelgefäß genommen, während die zu trennenden Ionen mit der Flüssigkeit wieder in den Trennteil strömen. Die Ausgangslösung wird dann an der Stelle des Trennteiles zugeführt, an der die gleiche Komponentenzusammensetzung wie in der Ausgangs-

lösung besteht. Da jetzt keine Substanz nach oben oder unten entweichen kann, entspricht der Verbrauch an Ausgangslösung der Entnahme. Der Vorteil dieses vollständigen Gegenstromverfahrens liegt auf der Hand: einmal wird nur soviel Ausgangslösung verbraucht, wie der Entnahme entspricht, zum anderen können beide Komponenten des zu trennenden Ionengemisches am Anfang bzw. am Ende des Trennteiles angereichert entnommen werden.

Jedoch ergibt sich die Schwierigkeit, zwei geeignete Hilfskationen zu finden, die den geforderten Bedingungen genügen; außerdem muß es möglich sein, die beiden Hilfskationen außerhalb der Säule ohne allzu großen Aufwand im Austauscher gegeneinander auszuwechseln. Ist dies nicht möglich, so muß man sich mit einseitiger Phasenumkehr und der Anreicherung nur einer Komponente, also gewissermaßen mit einer Hälfte des vollständigen Gegenstromverfahrens begnügen.

3. Eigenschaften des verwendeten Austauschers

Vor Beginn der eigentlichen Trennversuche ist eine genaue Kenntnis der Eigenschaften des verwendeten Austauschers notwendig. Nur dadurch ist es möglich, eine entsprechende Auswahl des Austauschers, dessen Korngröße, der Hilfskationen, der Gesamtkonzentration der Ausgangslösung usw. zu treffen.

3.1. Austauschermaterial

Für die vorliegenden Versuche wurde der Kationenaustauscher Lewatit S 100/8,5/00 G 1 der Firma Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, verwendet (Lit. 18). Lewatit S 100 ist ein Polystyrolsulfonsäurekunstharz, welches mit 8,5 % Divinylbenzol (DVB) vernetzt ist und als Ankergruppen Sulfonsäuregruppen $-\text{SO}_3 - \text{H}$ (stark saure aktive Gruppen) trägt. Der Austauscher lag in Kugelform mit einer Korngröße von 0,3 bis 1,3 mm vor, wobei der Anteil größer als 0,5 mm etwa 50 % des Gesamtvolumens ausmachte. Daraus wurde die Charge mit einer Korngröße von 0,7 bis 1,0 mm ausgesiebt und für die folgenden Versuche verwendet. Der Austauscher ist mit einem Indikator versehen, der die ursprüngliche gelbbraune Farbe der wasserstoff-

beladenen Körner bei Beladung mit Metallionen rot überdeckte.

3.2. Beladungswert (Kapazität)

Unter dem Beladungswert des Austauschers versteht man die Menge an Ionen, die der Austauscher maximal aufnehmen kann. Er ist also abhängig von der Zahl der austauschfähigen Gruppen im Molekül und wird meist in den Einheiten Mol/kg oder Mol/l bzw. mval/g oder mval/ml angegeben. Beim Arbeiten in der Säule ist jedoch vor allem die Beladungsmenge/Volumeneinheit von Interesse, weshalb der Beladungswert hier ausschließlich in der Einheit val/l oder mval/ml (1 mval = 1 mg-Äquivalent) angegeben werden soll. Dabei versteht man unter Volumen des Austauschers nur sein Eigenvolumen, d.h. also nur das Volumen der Austauscherkörner ausschließlich der in den Zwischenräumen befindlichen Flüssigkeit. Wir werden dieses Austauschereigenvolumen in Zukunft auch als "inneres Volumen" (V_i) im Gegensatz zum "äußeren Volumen" (V_a) bezeichnen. Unter äußerem Volumen ist hierbei das Eigenvolumen des Austauschers plus dem Volumen der zwischen den Körnern befindlichen Flüssigkeit gemeint. Der Beladungswert eines Austauschers schwankt etwas für verschiedene Ionenarten. Der Grund dafür ist folgender: Jeder

Austauschernimmt, wenn er in Wasser gebracht wird, Quellwasser auf, dessen Menge von der Beladung des Austauschers abhängt. Dadurch ändert sich das Eigenvolumen einer bestimmten Austauschermenge je nach der Beladung und damit natürlich auch der Beladungswert. So stellte G. Böhm (Lit. 13) z.B. bei dem Austauscher Wofatit C eine Volumenzunahme bis zu 82 % bei der Quellung fest. Eine so große Volumenänderung kann sich beim Trennsäulenbetrieb sehr störend auswirken, denn hier wird ja der Austauscher in den Phasenumkehrstellen vom Hilfskation auf die zu trennenden Ionen bzw. umgekehrt umgeladen. Dazu kommt noch, daß die beträchtliche Quellwasseraufnahme bzw. -abgabe die Gesamtkonzentration der Lösung verändert.

Der bei unseren Versuchen ausschließlich verwendete Austauscher Lewatit S 100 zeigte diese unangenehme Eigenschaft jedoch in nur sehr geringem, nicht störendem Maße. Bei der Quellung von lufttrockenem Austauscher in Wasser wurde eine Volumenzunahme von maximal 8 % festgestellt. Beim Umladen des Austauschers mit verschiedenen Ionen war die Volumenänderung wesentlich geringer. Die experimentelle Bestimmung des Beladungswertes für den Austauscher S 100, bezogen auf sein inneres Volumen, wird wie folgt vorgenommen:

Eine gemessene Menge Austauscher (etwa 150 ml V_a) wird in eine Glasfilternutsche G 2 eingefüllt und mit ca. 2 n HCl in großem Überschuß mit Wasserstoff beladen. Die Salzsäure wird von oben langsam zugetropft (Abb. 3.01.).

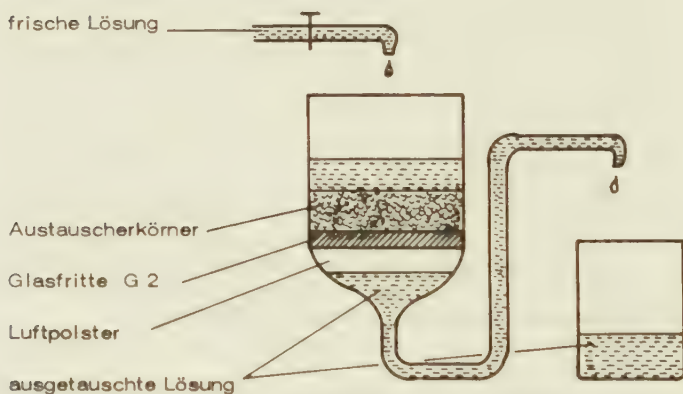


Abbildung 3.01. Beladungsapparatur

Der Abfluß ist dabei so gelegt, daß trotz eines Luftpolsters zwischen Glasfritte und unterem Flüssigkeitsspiegel das Niveau der Lösung über dem Austauscher in beliebiger Höhe gehalten werden kann. Der große Überschuß an HCl ist erforderlich, damit alle, auch die fest im Austauscher haftenden Ionen sicher aus diesem

entfernt werden. Eine einfache Probe, ob dies der Fall ist, läßt sich durchführen, wenn man gegen Schluß der Beladung einen Tropfen der unten austratenden Salzsäure auf einem Uhrglas verdampft und zum Vergleich den Rückstand mit dem eines Tropfens reiner Salzsäure betrachtet. Auch geringe Mengen noch vorhandenen Salzes lassen sich so leicht erkennen. Für 150 ml V_a Austauscher genügen 2 l 2 n HCl sicher zum völligen Beladen mit H^+ , denn der Beladungswert der Austauscher liegt gewöhnlich zwischen 1 und 3 mval/ml, das wären insgesamt für 150 ml V_a maximal 150 bis 450 mval, wenn man dabei das hier wesentliche, kleinere Volumen V_i unberücksichtigt läßt (2 l 2 n HCl enthalten 4000 mval H^+ !).

Der so beladene Austauscher darf keinesfalls mit Wasser nachgespült werden, denn dadurch würde auch oberflächenabsorbiertes HCl und damit die als Donnan-Ionen (Lit. 19) bezeichneten freien Ionen mit entfernt. Auch absorbiertes Salz muß in den Beladungswert einbezogen werden; beim Transport des Austauschers in der Säule wird auch dieser Anteil vom Korn mitgeführt, obwohl dieser Teil des Salzes bzw. der HCl durch einen ganz anderen Mechanismus vom Austauscher festgehalten wird. Wir wollen die so definierten, verschiedenen Beladungswerte im weiteren mit BLW

(ohne absorbiertem Anteil) bzw. mit BLW_{abs} (mit absorbiertem Anteil) bezeichnen. Dabei ist für den BLW_{abs} noch zu beachten, daß die Konzentration der beladenen Lösung in diesem Falle eine maßgebliche Rolle spielt, denn von ihr hängt ja wesentlich der absorbierte Anteil ab. Man muß also für eine vollständige Angabe des BLW_{abs} immer noch die Konzentration der beladenen Lösung hinzufügen, während dies für den einfachen BLW nicht nötig ist.

Bei der experimentellen Bestimmung des BLW_{abs} ergibt sich folgende Schwierigkeit, die diese Bestimmung ungenau werden läßt: Wie bereits erwähnt, darf der mit HCl behandelte Austauscher nicht mit Wasser, sondern nur durch kräftiges Absaugen von dem anhaftenden Flüssigkeitsfilm befreit werden. Dabei bleibt zwangsläufig noch eine gewisse Salz- bzw. HCl-Menge rein oberflächlich am Korn haften und täuscht einen zu großen BLW_{abs} vor. Wird jetzt dieser Austauscher mit der Lösung eines der zu trennenden Ionen, etwa mit Kaliumchloridlösung, ausgewaschen und das Eluat auf H^+ titriert, so ergibt sich die gesamte im Austauscher enthalten gewesene H^+ -Menge. Man kann jedoch das Umladen des H^+ -Austauschers auch gleich mit eingestellter Kalilauge vornehmen. Wird mittels eines pH-Meters in diesem Eluat

der Neutralpunkt festgestellt, so erhält man aus der an der Burette abgelesenen Menge verbrauchter Kalilauge den Beladungswert. Ähnlich bestimmt man den Beladungswert eines mit Kaliumionen beladenen Austauschers. Hier wird der Austauscher mit HCl ausgewaschen und das Eluat mit Kalignost (siehe 4.1.) auf den Gehalt an K^+ -Ionen untersucht. Eine andere Möglichkeit besteht darin, den abgessaugten K^+ -Austauscher naß zu veraschen (siehe 4.2.) und aus der dadurch erhaltenen Lösung das Kalium mit Kalignost zu fällen.

Das Volumen V_i des Austauschers ergibt sich, wenn lufttrockener Austauscher in einem graduierten Glaszylinder mit einer genau abgemessenen Menge Wasser versetzt wird. Aus dem an der Teilung des Rohres gemessenen Gesamtvolumen von Austauscher plus Wasser, vermindert um das zugegebene Wasservolumen, errechnet sich das Eigenvolumen V_i des Austauschers. Nach Zugabe von 100 ml Wasser zu 100 ml lufttrockenem S 100 standen über 108 ml gequollenem S 100 noch 50 ml H_2O . Daraus resultiert ein Verhältnis von $V_i/V_a = 58/108$. Die HCl mit einem der zu trennenden Ionen auszuwaschen ist deshalb notwendig, weil das V_i , wie oben besprochen, von der Beladung abhängt. Im Falle des Lewatit-S 100-Austauschers ist allerdings

die Volumenänderung so gering, daß sie noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die Bestimmung des BLW_{abs} zwangsläufig mit einem großen Fehler behaftet ist, sodaß der wirkliche Wert niedriger ist. Seine Bestimmung dient also nur zur Orientierung.

Tabelle 3.01. Beladungswerte für Lewatit S 100

Beladungsform	BLW [val/l]	BLW_{abs} [val/l]	$BLW_{abs} - BLW$ [val/l]
$H^+ - S 100$	1,89	2,07	0,18
$K^+ - S 100$	1,86	2,04	0,18

Alle Werte BLW_{abs} gelten für 2 n Lösung und 25°C. Die Messungen wurden fünfmal durchgeführt; es ergab sich ein durchschnittlicher Fehler für

BLW	BLW_{abs}	$BLW_{abs} - BLW$
$\pm 1,5 \%$	$\pm 4 \%$	$\pm 4 \%$

Die Fehlerangabe bezieht sich nur auf den unsystematischen Fehler; der nicht erfaßbare systematische Fehler ist aber hier erheblich größer.

3.3. Austauschgleichgewicht und Selektivität

Das sich zwischen Lösung und Austauscher einstellende Gleichgewicht, dessen Konstante im allgemeinen von 1 verschieden ist, gibt die Möglichkeit zur Ionentrennung. Nehmen wir in der Gleichung (2.02)

$$\frac{[n_{II}] \cdot [m_I]}{[n_I] \cdot [m_{II}]} = K \quad (3.01)$$

an, der Elementartrennfaktor K sei hier größer als 1, so heißt das, daß das Ion n in der Lösung und das Ion m im Austauscher angereichert wird, der Austauscher ist für das Ion m "selektiv". Das Gleichgewicht der Reaktion liegt also auf der linken Seite der Gleichung (2.01).

Das Massenwirkungsgesetz gibt die vorliegenden Verhältnisse nur näherungsweise wieder. Statt der Konzentrationen müßten die Aktivitäten stehen, die sich aber im Austauscher nicht bestimmen lassen. Das Massenwirkungsgesetz ist trotzdem für die

theoretische Auswertung von Austauschprozessen anwendbar.

Setzt man im Massenwirkungsgesetz die Aktivitäten ein,

$$\frac{f_2 [n_{II}] \cdot f_3 [m_I]}{f_1 [n_I] \cdot f_4 [m_{II}]} = K_{\text{Aktiv.}} \quad (3.02)$$

so können die Aktivitätskoeffizienten f_1, f_2, f_3, f_4 in den Gleichgewichtskoeffizienten mit hinein gezogen werden:

$$\frac{[n_{II}] \cdot [m_I]}{[n_I] \cdot [m_{II}]} = \frac{f_1 f_4}{f_2 f_3} \cdot K_{\text{Aktiv.}} = K \quad (3.03)$$

Der gemessene Gleichgewichtskoeffizient K bezieht sich auf die Konzentration der Meßlösung. In ihm stecken also definitionsgemäß die Aktivitätskoeffizienten, wenn die auf der linken Seite der Gleichung (3.03) stehenden Größen in Konzentrations-einheiten gemessen werden. Da der Gleichgewichtskoeffizient experimentell bestimmt wird und es beim Betrieb der Trennsäule für das Transportverhältnis nur auf die Konzentrationen ankommt, ist es also gerechtfertigt, die Konzentrationen in das Massenwirkungsgesetz einzusetzen. Zur Beschreibung der in der Säule ablaufenden Austauschprozesse ist es also unerheblich, was der Gleichgewichtskoeffizient K beinhaltet.

3.4. Bestimmung des Elementartrennfaktors und der

Selektivitätskurve

Eine Trennung gestaltet sich umso schwieriger, je weniger der Elementartrennfaktor K von 1 verschieden ist. Für die vorliegende Arbeit war es sinnvoll, das zu trennende Ionenpaar so auszuwählen, daß K nicht zu nahe bei 1 liegt. Diese Bedingung erfüllt das Ionenpaar Kalium und Natrium sehr gut. Zudem läßt sich eine Mischung aus Kalium- und Natriumchlorid leicht analysieren.

Zur Bestimmung des Gleichgewichtskoeffizienten K wird zuerst die "Selektivitätskurve" für das System Kalium-Natrium gemessen: Es werden Lösungsgemische aus KCl und NaCl hergestellt, deren molare Zusammensetzung durch den Molenbruch γ_K^L angegeben ist. Dabei sind die Molenbrüche γ_K und γ_{Na} definiert durch

$$\gamma_K = \frac{[K^+]}{[K^+] + [Na^+]} \quad \text{und} \quad \gamma_{Na} = \frac{[Na^+]}{[K^+] + [Na^+]} \quad . \quad (3.04)$$

Die Werte für γ liegen also immer zwischen 0 und 1 . Der Index L entspricht der Lösungsphase, der Index A der Austau-

scherphase. Ferner gilt noch für das binäre System Kalium-Natrium

$$\gamma_K^A + \gamma_{Na}^A = 1 \quad \text{und} \quad \gamma_K^L + \gamma_{Na}^L = 1 . \quad (3.05)$$

Da beim Ansetzen der Lösungsgemische die einzelnen Salzmen-gen nicht exakt abgewogen werden konnten - u.a. nahmen die Salze jeweils aus der Umgebung während der Wägung Feuchtigkeit auf - , wurden die Konzentrationen und die Zusammensetzung der Lösungsgemische nachträglich noch einmal bestimmt. Durch Titration der vorgegebenen Lösung mit 0,1 n AgNO_3 -Lösung auf Cl^- -Ionen unter Beigabe von K_2CrO_4 als Indikator gelangt man zur Gesamtkonzentration (Normalität) c der Lösung. Bestimmt man den Kaliumgehalt des Lösungsgemisches durch Fällung mit Kalignost (siehe 4.1.), so erhält man die genauen Werte von γ_K^L und mit Gleichung (3.05) auch von γ_{Na}^L .

Tabelle 3.02. Konzentration und Zusammensetzung der

Ausgangslösungen

Lösungs- gemisch	Normalität c [Mol/l]	γ_K^L	γ_{Na}^L
0,0	2,07	0,0000	1,0000
0,03	2,04	0,0310	0,9690
0,06	2,04	0,0630	0,9370
0,1	2,04	0,1009	0,8991
0,3	2,02	0,3044	0,6956
0,5	2,10	0,4996	0,5004
0,7	2,05	0,7027	0,2973
0,9	2,03	0,8988	0,1012
1,0	2,06	1,0000	0,0000

Die in der ersten Spalte angegebenen ungefähren Werte von γ_K^L dienen lediglich zur Unterscheidung der einzelnen Lösungsgemische.

Wie bei der Bestimmung des Beladungswertes (siehe 3.2.) wird nun der Austauscher mit den einzelnen Lösungen versetzt. Für

150 ml V_a Austauscher reichen 2 l einer etwa 2 n Lösung. Nachdem sich das Gleichgewicht zwischen Austauscher und Lösung eingestellt hat, wird γ_K^A , der Kaliumgehalt des Austauschers, durch Naßveraschen (siehe 4.2.) und Kalignostmethode (siehe 4.1.) festgestellt. Mit Gleichung (3.05) ergibt sich dann sofort auch γ_{Na}^A .

Tabelle 3.03. Selektivität des Austauschers

Lösungs- gemisch	γ_K^L	γ_K^A	γ_{Na}^L	γ_{Na}^A
0,0	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000
0,03	0,0310	0,0500	0,9690	0,9500
0,06	0,0630	0,1000	0,9370	0,9000
0,1	0,1009	0,1569	0,8991	0,8431
0,3	0,3044	0,4261	0,6956	0,5739
0,5	0,4996	0,6328	0,5004	0,3672
0,7	0,7027	0,8051	0,2973	0,1949
0,9	0,8988	0,9402	0,1012	0,0598
1,0	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000

Die Funktion

$$\gamma_K^A = \gamma_K^A (\gamma_K^L) \quad (3.06)$$

ergibt als Diagramm die Selektivitätskurve des Austauschers für das System Kalium-Natrium bei der durchschnittlichen Konzentration $\bar{c} = 2,05$ (Abb. 3.02.). Trägt man dagegen die Funktion

$$\gamma_{Na}^A = \gamma_{Na}^A (\gamma_{Na}^L) \quad (3.07)$$

auf, so erhält man die an der Diagonalen gespiegelte Kurve. Die Abbildung 3.02. zeigt, daß der Austauscher für Kalium selektiv gegenüber Natrium ist, d.h. das Kaliumion wird im Austauscher und das Natriumion in der Lösung angereichert. Diese Tatsache zeigt sich auch im Wert des Gleichgewichtskoeffizienten.

Drückt man die Gleichung (3.01) mittels der Definition (3.04) durch die Molenbrüche aus, so erhält man für den Gleichgewichtskoeffizienten K_K^{Na} im System Kalium-Natrium

$$K_K^{Na} = \frac{\gamma_{Na}^L \cdot \gamma_K^A}{\gamma_{Na}^A \cdot \gamma_K^L}, \quad (3.08)$$

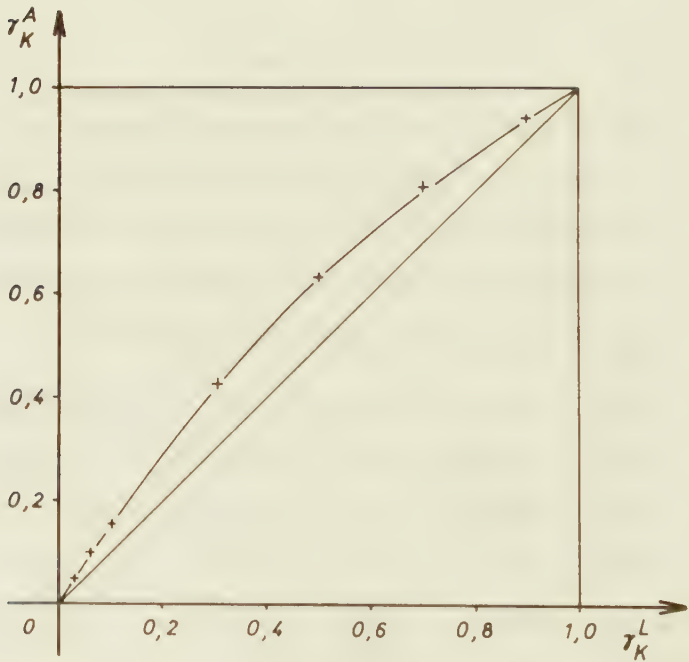


Abbildung 3.02. Selektivitätskurve für das System Kalium -
Natrium bei einer Konzentration $\bar{c} = 2,05$

da sich die Nenner aus der Definition (3.04) gegeneinander kürzen lassen. In der Tabelle 3.04. sind die so berechneten Gleichgewichtskoeffizienten K_K^{Na} sowie $\ln K_K^{\text{Na}}$ eingetragen.

Tabelle 3.04. Gleichgewichtskoeffizient K_K^{Na}

γ_K^{L}	γ_K^{A}	$\gamma_{\text{Na}}^{\text{L}}$	$\gamma_{\text{Na}}^{\text{A}}$	K_K^{Na}	$\ln K_K^{\text{Na}}$
0,0310	0,0500	0,9690	0,9500	1,650	0,5008
0,0630	0,1000	0,9370	0,9000	1,653	0,5026
0,1009	0,1569	0,8991	0,8431	1,658	0,5056
0,3044	0,4261	0,6956	0,5739	1,697	0,5289
0,4996	0,6328	0,5004	0,3672	1,726	0,5458
0,7027	0,8051	0,2973	0,1949	1,748	0,5585
0,8988	0,9402	0,1012	0,0598	1,770	0,5710

Die Abbildung 3.03. zeigt die Funktion

$$K_K^{\text{Na}} = K_K^{\text{Na}} (\gamma_K^{\text{L}}) \quad . \quad (3.09)$$

Man sieht, daß K_K^{Na} mit zunehmendem Kaliumgehalt des Lösungsgemisches größer wird; man kann also genaugenommen

nicht von einer Gleichgewichts"konstanten" , sondern nur von einem Gleichgewichts"koeffizienten" sprechen.

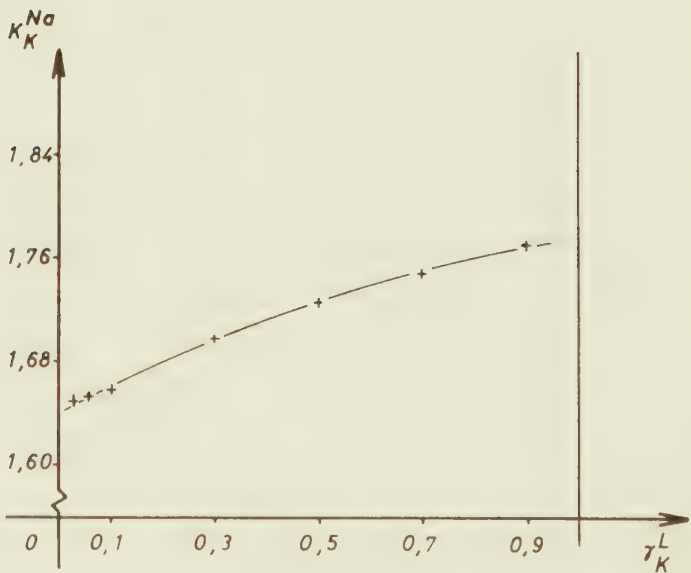


Abbildung 3.03. Gleichgewichtskoeffizient K_K^{Na} als Funktion
von γ_K^L

3.5. Die Hilfskationen

Eine weitere Gleichgewichtsbestimmung erfordert die Ermittlung geeigneter Hilfskationen für die obere und untere Phasenumkehr. Eine Hilfskation für die untere Phasenumkehr, die die zu trennenden Ionen leicht aus dem Austauscher verdrängt, wurde aus folgendem Grund nicht gefunden. Damit das Phasenumkehrstück nicht zu lang wird, muß der Trennfaktor zwischen Hilfskation und Na bzw. K merklich von 1 verschieden sein. Außerdem müssen sich die Hilfskationen, vorerst mit A für die obere und mit B für die untere Phasenumkehr bezeichnet, außerhalb der Trennsäule leicht gegeneinander austauschen lassen. Der am unteren Ende in B-Form anfallende Austauscher muß, bevor er am oberen Ende erneut zugegeben werden kann, erst in die A-Form übergeführt werden. Das Hilfsion B haftet aber viel fester im Austauscher als A. B muß die zu trennenden Ionen aus dem Austauscher verdrängen, während A von ihnen aus dem Austauscher verdrängt wird. Der Umtausch ist im allgemeinen nur in einer zusätzlichen Säule mit einem Überschuß an A möglich. Kann aber H^+ als Hilfsion B benutzt werden, wird der unten anfallende H-Austauscher mit der Base von A zusammengebracht. Es tritt dann nur wenig H^+ in die Lösung über, wird aber

sofort von den OH^- - Ionen der Base abgefangen und scheidet als undissoziiertes H_2O aus dem Gleichgewicht aus. Dadurch läuft die Reaktion einseitig in Richtung



ab, und der Umtausch läßt sich leicht und bequem durchführen. In unserem Fall ist dies nicht möglich, denn H^+ eignet sich gerade als Hilfskation zur oberen Phasenumkehr, da das Gleichgewicht

$$\frac{[\text{n}_{II}] \cdot [\text{m}_I]}{[\text{n}_I] \cdot [\text{m}_{II}]} > 1 \quad (3.11)$$

ist, wenn n für das H^+ - Ion und m für das K^+ - bzw. Na^+ - Ion steht und die Indizes I und II wieder die Austauscher- bzw. die Lösungsphase bezeichnen. Die Bestimmung dieses Gleichgewichts bedarf nicht der Genauigkeit wie bei den zu trennenden Ionen, denn damit wird hier nur die Länge des Phasenumkehrstückes in der Trennsäule abgeschätzt.

Der hier angewandten Bestimmung des Gleichgewichtskoeffizienten K liegt folgender Gedankengang zugrunde: Werden äquivalente Mengen an Austauscher und Lösung zusammengebracht,

z.B. n - Austauscher und m - Cl - Lösung (n und m seien etwa die Ionen H^+ und K^+), so lassen sich folgende Beziehungen für den Gleichgewichtszustand aufstellen:

$$[n_I] + [m_I] = c_I \quad (3.12)$$

mit c_I = Gesamtkonzentration im Austauscher, d.h. $c_I = \text{BLW}_{\text{abs}} [\text{mval/ml}]$.

$$[n_{II}] + [m_{II}] = c_{II} \quad (3.13)$$

mit c_{II} = Gesamtkonzentration der Lösung.

$$[n_I]V_I + [n_{II}]V_{II} = c_IV_I = c_{II}V_{II} = [m_I]V_I + [m_{II}]V_{II} \quad (3.14)$$

Die Gültigkeit der Gleichungen (3.12) und (3.13) ist ohne weiteres ersichtlich, in der Gleichung (3.14) ist die Äquivalenz der eingesetzten Ionenmengen ausgedrückt.

$$V_I = \text{Volumen des Austauschers} = V_I$$

$$V_{II} = \text{Volumen der Lösung.}$$

Es ergibt sich aus Gleichung (3.13)

$$[m_{II}] = c_{II} - [n_{II}] \quad , \quad (3.15)$$

aus Gleichung (3.14) mit (3.13)

$$[m_I] = [n_{II}] \cdot \frac{V_{II}}{V_I} \quad (3.16)$$

und

$$[n_I] = (c_{II} - [n_{II}]) \cdot \frac{V_{II}}{V_I} \quad (3.17)$$

und daraus

$$\frac{[n_{II}] \cdot [m_I]}{[n_I] \cdot [m_{II}]} = \frac{([n_{II}])^2}{(c_{II} - [n_{II}])^2} = K \quad (3.18)$$

Aus der Gleichung (3.18) folgt der Gleichgewichtskoeffizient sehr einfach, wenn $[n_{II}]$ z.B. titrimetrisch (für $n = H^+$) bestimmt werden kann.

Um äquivalente Mengen Austauscher und Lösung zu ermitteln, wird nach Kenntnis des Beladungswertes $BLW_{abs} = c_I$ (siehe 3.2.) der Teil $c_I V_I = c_{II} V_{II}$ aus Gleichung (3.14) dadurch verifiziert, daß man die Konzentration der Lösung c_{II} unter der Bedingung $V_I = V_{II}$ entsprechend einstellt. Zu messen ist dann nach Erreichen des Gleichgewichts lediglich noch die Konzentration $[n_{II}]$.

Auf diese Weise wurde der Gleichgewichtskoeffizient K für das System Kalium-Wasserstoff zu $K_K^H = 2,4$ und für das System

Natrium-Wasserstoff zu $K_{\text{Na}}^{\text{H}} = 2,2$ erhalten. Mit diesem Verteilungsfaktor zwischen Hilfskation und zu trennenden Ionen läßt sich die obere Phasenumkehr einwandfrei durchführen.

K. Becker (Lit. 15) verwendete bei der $\text{K} - \text{NH}_4$ - Trennung sowohl für die obere als auch für die untere Phasenumkehr das Wasserstoffion als Hilfskation. Das Gleichgewicht liegt hier weit auf der Metallseite ($K = 2,35$). Die obere Phasenumkehr geschieht also selbsttätig, während die untere durch einen dreifachen Säureüberschuß erzwungen wird. Hier liegt ein besonders günstiger Fall vor, da der unten austretende Austauscher unmittelbar oben wieder eingesetzt werden kann.

3.6. Kinetik des Ionenaustausches

Über die Kinetik des Ionenaustausches an Kunsthharzaustauschern gibt es zahlreiche Veröffentlichungen, von denen die älteren den Austausch als bimolekulare Reaktion darstellen (Lit. 20;21). G.E. Boyd et al. (Lit. 22) haben zuerst darauf hingewiesen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang in sehr verdünnten Lösungen eine Filmdiffusion ist. Deren Behandlung führt bis auf einen konstanten Faktor zur selben Abhängigkeit, wie sie bei An-

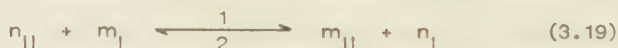
nahme der bimolekularen Reaktion vorliegt. Nach neueren Arbeiten von G. Dickel et al. (Lit. 23;24) läßt sich der Austauschprozeß durch folgende Vorgänge beschreiben:

1.) Diffusion der Ionen durch den am Austauscherkorn haftenden Flüssigkeitsfilm

2.) Diffusion der Ionen durch die Austauscherpartikel.

Je nach der Konzentration der Lösung wird einer dieser Vorgänge im wesentlichen geschwindigkeitsbestimmend. Für konzentrierte Lösungen, wie sie bei unserem Trennsäulenversuch vorliegen (ca. 2-normal), wird die Partikeldiffusion geschwindigkeitsbestimmend. Sie läßt sich in genügend guter Annäherung nach dem Schema der bimolekularen Reaktion behandeln.

Nehmen wir in Gleichung (2.01) an, daß sich wieder das Kation n in der Lösung anreichert:



Dann ist $K > 1$ und daher gilt für die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , wenn $K = k_2/k_1$: $k_2 > k_1$.

Wir können für den Molenumsatz pro Zeiteinheit schreiben:

$$N_1 = k_1 \cdot n_{II} \cdot m_I \quad (3.20 a)$$

und

$$N_2 = k_2 \cdot n_I \cdot m_{II} \quad (3.20 \text{ b})$$

Gehen wir vom Molenumsatz zu den Konzentrationsänderungen über, müssen diese in den einzelnen Phasen jeweils mit deren relativem Volumenanteil multipliziert werden:

$$- \left(\frac{d[n_{II}]}{dt} \right)_1 \cdot \frac{V_{II}}{V_g} = + \left(\frac{d[n_I]}{dt} \right)_1 \cdot \frac{V_I}{V_g} = k_1 [n_{II}] [m_I] \quad (3.21 \text{ a})$$

und

$$+ \left(\frac{d[n_{II}]}{dt} \right)_2 \cdot \frac{V_{II}}{V_g} = - \left(\frac{d[n_I]}{dt} \right)_2 \cdot \frac{V_I}{V_g} = k_2 [n_I] [m_{II}] \quad (3.21 \text{ b})$$

Gleichung (3.21 a) gibt die Konzentrationsänderung infolge des Reaktionsablaufs von links nach rechts wieder, während Gleichung (3.21 b) der Umkehrreaktion entspricht. V_I/V_g und V_{II}/V_g bedeuten den relativen Volumenanteil des Austauschers bzw. der Lösung am Gesamtvolumen V_g .

Aus der Summe von (3.21 a) und (3.21 b) ergibt sich die gesamte Konzentrationsänderung des Ions n_{II} :

$$\begin{aligned} \frac{V_{II}}{V_g} \cdot \left(\frac{d[n_{II}]}{dt} \right)_{1,2} &= k_2[n_I][m_{II}] - k_1[n_{II}][m_I] = \\ &= - \frac{V_I}{V_g} \cdot \left(\frac{d[n_I]}{dt} \right)_{1,2} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Die Gleichung (3.22) kann als Grundlage für die Berechnung des Zusammenhangs zwischen Trennschärfe und Entnahme dienen. Hier werden aus Gleichung (3.22) k_1 und k_2 berechnet, die wir zur Abschätzung der Länge des Phasenumkehrstückes brauchen.

Wir nehmen an, die Reaktion werde in Richtung 1 gestartet, also mit reiner n - Lösung und reinem m - Austauscher. Weiter sollen wieder äquivalente Mengen (siehe 3.5.) in beiden Phasen eingesetzt werden. Die Anfangskonzentration von n_{II} zur Zeit $t = 0$ sei a , die Momentankonzentration von n_{II} zur Zeit $t = t$ sei $(a-x)$, die Momentankonzentration von m_{II} sei x . Da äquivalente Mengen an n und m eingesetzt wurden, gilt:

$$\frac{V_{II}}{V_I} \cdot [n_{II}] = [m_I] = \frac{V_{II}}{V_I} \cdot (a-x) \quad (3.23 a)$$

und

$$\frac{V_{II}}{V_I} \cdot [m_{II}] = [n_I] = \frac{V_{II}}{V_I} \cdot x \quad (3.23 \text{ b})$$

Aus Gleichung (3.22) wird dann:

$$\begin{aligned} \frac{V_{II}}{V_g} \cdot \frac{d(a-x)}{dt} &= (k_2 \cdot x^2 - k_1 \cdot (a-x)^2) \cdot \frac{V_{II}}{V_I} = \\ &= (K \cdot x^2 - (a-x)^2) \cdot k_1 \cdot \frac{V_{II}}{V_I}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\text{da } K = k_2/k_1.$$

Also:

$$k_1 \cdot \frac{V_g}{V_I} \cdot \int_0^t dt = \int_0^x \frac{d(a-x)}{K \cdot x^2 - (a-x)^2} \quad (3.25)$$

und daraus durch Integration:

$$\begin{aligned} k_1 = \pm \frac{V_I}{V_g \cdot t \cdot a \cdot \sqrt{\pm K}} \cdot \left(\left\{ \begin{array}{l} \text{arctg} \\ \text{Arth} \end{array} \right\} \frac{x(1-K) - a}{a \cdot \sqrt{\pm K}} - \right. \\ \left. - \left\{ \begin{array}{l} \text{arctg} \\ \text{Arth} \end{array} \right\} \frac{-1}{\sqrt{\pm K}} \right) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Hierin bedeutet $\left\{ \begin{array}{l} \text{arctg} \\ \text{Arth} \end{array} \right\}$ den Arcustangens bzw. Areatangens, die je nach dem Wert von K gebraucht werden, und zwar arctg, falls $K < 0$, und Arth, falls $K > 0$ ist. Auf jeden

Fall darf jedoch nur eine der beiden Funktionen in der Gleichung (3.26) verwendet werden. Entsprechend ist bei $K < 0$ das obere und bei $K > 0$ das untere Vorzeichen anzuwenden.

4. Die Nachweismethoden

4.1. Quantitative Bestimmung des Kalium mit Kalignost

Kalignost (Natriumtetraphenylborat, Tetraphenylbornatrium) mit der Summenformel $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ist das Natriumsalz der Tetraphenylborwasserstoffsäure (Lit. 25). Da das Natriumsalz dieser Säure sehr leicht, das Kaliumsalz dagegen extrem schwer löslich ist, eignet sich Kalignost gut für den qualitativen und quantitativen Nachweis von Kalium. Die Niederschläge des Kaliumsalzes können durch geeignete Fällungsbedingungen grobkörnig gehalten werden und eignen sich als Wägeform für die gravimetrische Bestimmung.

Auf Grund des günstigen Umrechnungsfaktors

$$\text{K} : \text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4] = 0,1091$$

ist auch die Erfassung kleinster Kaliummengen möglich. Die Kaliumbestimmung wird mit 0,6 %iger Kalignostlösung durch Fällung aus saurer Lösung durchgeführt. Dazu werden etwa 6 g Kalignost in 1 l destilliertem Wasser gelöst. Da die erhaltene Lösung im allgemeinen leicht trüb ist, wird sie zur Klärung mit etwa 2 g Aluminiumhydroxid reinst versetzt, stark umgerührt und anschließend durch ein Faltenfilter filtriert.

Die Probelösung soll etwa 2 - 10 mg Kalium in einem Volumen von 20 - 100 ml enthalten. Sie wird mit verdünnter Salzsäure (1+4) auf pH = 2 - 3 eingestellt. Dann werden bei Zimmertemperatur unter Rühren ca. 20 - 30 ml der 0,6 %igen Kalignost-Lösung hinzugegeben. Häufiges Umrühren während des 15 - minütigen Stehens der Lösung fördert die Zusammenballung des Niederschlags. Dieser wird anschließend über einem Glasfilitertiegel G 3 abgesaugt. Der Niederschlag wird dann zunächst noch mit einer möglichst kleinen Menge Waschflüssigkeit, 15 ml 0,6 %ige Kalignostlösung mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt, ausgewaschen und dann noch mehrmals mit sehr wenig kaltem destilliertem Wasser nachgewaschen. Der im Frittentiegel zurückgebliebene Niederschlag wird etwa 20 - 30 Minuten im Trockenofen bei ca. 100 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hat sich die Glasfritte dann nach weiteren 40 Minuten auf Zimmertemperatur abgekühlt, kann die Wägung durchgeführt werden.

Die gebrauchten Filitertiegel werden mit Aceton p.a. sauber ausgewaschen und können wieder für neue Kaliumbestimmungen verwendet werden.

4.2. Die Veraschung des Austauschers in wäßriger Lösung

Die Veraschung besteht in einer Oxydation der organischen Substanz des Austauschers und Verflüchtigung ihrer gasförmigen Oxydationsprodukte. Die Naßveraschung arbeitet in flüssiger Phase mit konzentrierten, stark oxydierenden Mineralsäuren bei Temperaturen bis etwa $300 - 350^{\circ}\text{C}$. Dabei wird der oxydative Abbau durch gleichzeitige Dehydration unterstützt. Der wesentliche Gedanke dieser Aufschluß- und Veraschungsmethode für organisches Material liegt darin, das thermodynamisch instabile organische Molekül in die stabileren Abbauprodukte CO_2 , H_2O , CH_4 u.a. überzuführen. B. Sansoni und W. Kracke (Lit. 26) führen die Reaktion über einen radikalischen Mechanismus bei verhältnismäßig niederen Temperaturen. Diese Methode kann hier jedoch nicht angewandt werden, da das zur Bildung der $\cdot\text{OH}$ -Radikale aus Wasserstoffperoxid als Katalysator angegebene Fe^{2+} bei der anschließenden Fällung mit Kalignostlösung stört. Nachdem dann eine ganze Reihe von Versuchen, den Austauscher mit H_2O_2 allein unter den verschiedensten Bedingungen zu zerstören, mißlungen war, wurde es dann auf folgende Weise (Lit. 27) versucht:

Der kräftig abgesaugte und zur Vermeidung von Siedeverzügen getrocknete Austauscher wird mit konzentrierter Schwefelsäure (etwa 300 ml H_2SO_4 / 10 ml Austauscher) mindestens 35 Minuten verkocht. Dabei erhält man neben den - entsprechend den im Austauscher gebundenen Ionen Kalium und Natrium - Hydrogensulfaten eine Aufschlammung von Kohlenstoff. Dieser wird nach dem Abkühlen auf etwa 80 - 90 °C mit 30 %igem Wasserstoffperoxid wegoxydiert, bis man eine klare, farblose Lösung erhält. Die etwa 300 ml H_2O_2 / 10 ml Austauscher sind sehr vorsichtig zuzugeben, da durch den entweichenden Sauerstoff die Lösung sehr stark aufwallt und dadurch die Gefahr des Verspritzens von Substanz sehr groß ist.

Dann wird die überschüssige Schwefelsäure weggekocht, wobei die unbrauchbaren Bestandteile wie SO_2 , CO_2 , H_2O usw. als Gase entweichen, und die Lösung bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, bestehend aus K_2SO_4 , KHSO_4 , Na_2SO_4 und NaHSO_4 - entsprechend der Beladung des Austauschers - wird in destilliertem Wasser gelöst, was durch leichtes Erwärmen beschleunigt wird. Die so erhaltene Lösung eignet sich zur Fällung mit Kalignost.

4.3. Die auftriebsgravimetrische Bestimmung der Austauscher- beladung

Die eben beschriebenen Bestimmungsmethoden der Austauscherbeladung erwiesen sich, zumal bei einer längeren Reihe von Meßpunkten, als sehr zeitraubend. In der Auftriebsgravimetrie von R. Linkohr und G. Dickel (Lit. 28) bot sich ein wesentlich ökonomischeres Verfahren an, das in seiner Genauigkeit einem chemisch-analytischen zumindest nicht nachsteht. Tatsächlich erwies sich die Auftriebsgravimetrie um eine Größenordnung schneller als die Naßveraschung (4.2.) und der anschließende quantitative Nachweis von K im K/Na - Gemisch mittels Kalignost (4.1.).

Der Kunstarzaustauscher besteht aus einer organischen Matrix, den an den funktionellen Gruppen befestigten Ionen sowie dem sorbierten Wasser. Bestimmt man das Gewicht G_W einer Austauscherkugel in Wasser, so erhält man das Gewicht G der Austauscherkugel vermindert um den Auftrieb A :

$$G_W = G - A \quad (4.01)$$

Wir denken uns das Gewicht des Austauschers in drei Anteile

zerlegt: das Gewicht der Kunstharzmatrix G_M , der Ionen G_I und des sorbierten Wassers G_{H_2O} . Das Gewicht A des verdrängten Flüssigkeitsvolumens spalten wir ebenfalls in drei Teile auf, nämlich einen Anteil der Matrix $\varphi_{H_2O} V_M$, der Ionen $\varphi_{H_2O} V_I$ sowie des Wassers $\varphi_{H_2O} V_{H_2O}$. Damit wird jetzt die Gleichung (4.01) zu:

$$G_W = G_M + G_I + G_{H_2O} - \varphi_{H_2O} (V_M + V_I + V_{H_2O}) \quad (4.02)$$

Wir machen nun die einschränkende Voraussetzung, daß die Dichte des sorbierten Wassers gleich der Dichte des verdrängten Wassers ist. Dann gleicht sich in der Gleichung (4.02) der Beitrag G_{H_2O} gegen $\varphi_{H_2O} V_{H_2O}$ aus, und G_W wird:

$$\begin{aligned} G_W &= G_M + G_I - \varphi_{H_2O} V_M - \varphi_{H_2O} V_I = \\ &= G_0 + G_I - \varphi_{H_2O} V_I \end{aligned} \quad (4.03)$$

G_0 ist eine von der Matrix bestimmte Konstante, Bilden wir jetzt die Gewichts Differenz zweier verschiedener Beladungsformen des gleichen Austauschers, so bekommen wir:

$$\Delta G_W = G_W^{(1)} - G_W^{(2)} = G_I^{(1)} - G_I^{(2)} - \varphi_{H_2O} (V_I^{(1)} - V_I^{(2)}) \quad (4.04)$$

Gemessen wird also bei diesem Verfahren die Differenz der Ionen-
gewichte vermindert um den Betrag, der proportional der Volumendifferenz der Ionen ist.

In der vorliegenden Arbeit war festzustellen, wie die Beladung der Austauscherprobe, die aus der Säule entnommen wird, zusammengesetzt ist, also wie groß der Molenbruch γ_K^{Pr} ist. Da die Wägung einer einzigen Kugel unter Wasser wegen des geringen Gewichts auf experimentelle Hindernisse stößt, bestimmen wir G_W einer größeren Menge von Kugeln, etwa der jeweils gleich großen Entnahmeprobe. Durch Veraschung und Kalignost-Bestimmung wurde die Beladung verschiedener Austauscherproben ermittelt; die Molenbrüche erstreckten sich von $\gamma = 0,0$ bis $\gamma = 1,0$. Aus diesem Eichsatz wurde jeweils die Wägemenge genommen und deren Gewicht G_W unter Wasser bestimmt. Die Wertepaare (γ, G_W) (Tab. 4.01.) ergaben als Graph eine Gerade (Abb. 4.01.). Mit Hilfe dieser Eichgeraden konnte bei den folgenden Meßproben aus dem Gewicht G_W der definierten Menge Austauscher dessen Beladung γ erschlossen werden. Die Genauigkeit dieser Methode wurde durch mehrmaliges Wägen geprüft und konnte als sehr befriedigend gefunden werden.

Tabelle 4.01. Eichgerade für Auftriebsgravimetrie

γ_K^A	G_W [g]
0,000	1,900
0,157	1,930
0,426	1,986
0,633	2,024
0,805	2,059
0,940	2,090
1,000	2,100

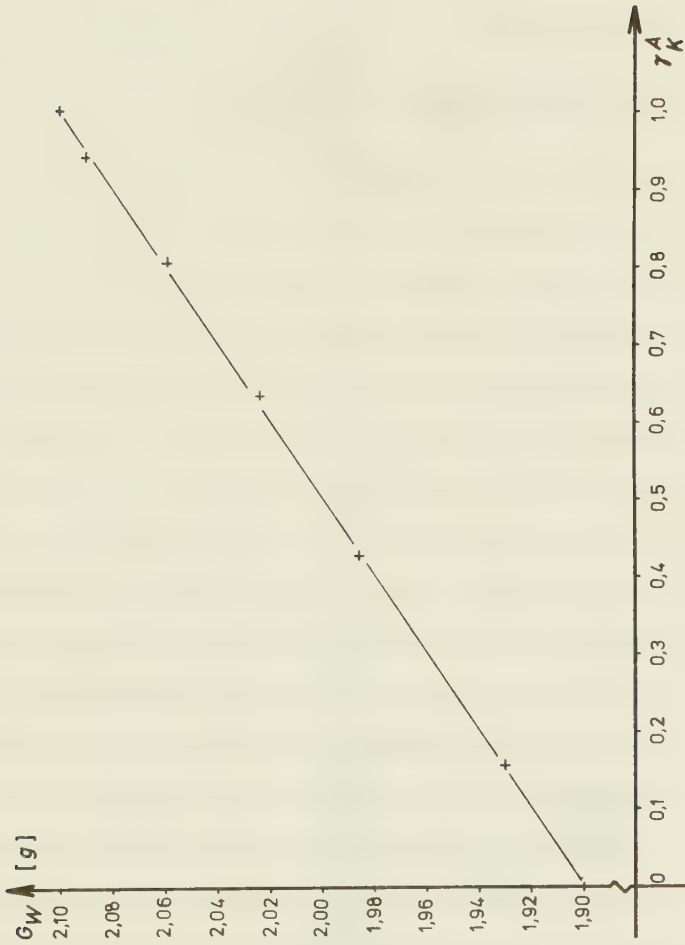


Abbildung 4.01. Eichgerade für die Auftriebsgravimetrie

5. Die Trennsäule

5.1. Beschreibung der Trennsäulenanlage

Das Schema der verwendeten Apparatur ist aus der Abbildung 5.01. zu ersehen. Die Säule enthält über die ganze Länge verteilt sieben verschließbare Öffnungen. An diesen Stellen der Säule kann man Lösung zu- oder ableiten sowie Austauscher entnehmen. Zunächst soll Zweck und Konstruktion der Austauscherschleuse (Schl.) erläutert werden. Es handelt sich hierbei um einen ähnlichen Typ, wie er von G. Böhm (Lit. 13) entwickelt und dann auch von K. Becker (Lit. 15) und P. Deufel (Lit. 16) verwendet wurde. Es ist nicht möglich, die Austauschersäule langsam und kontinuierlich nach unten rutschen zu lassen. Dazu müßte der Austauscher eine enge regulierbare Düse passieren, wo sich aber die einzelnen Körner verklemmen würden. Man muß deshalb die Austauschersäule in einzelnen Schüben durch eine weite Schleuse passieren lassen. Die ganze Bewegung wird zwar diskontinuierlich, bringt aber den Vorteil, daß Austauscher und Lösung nicht gleichzeitig gegeneinander strömen und so eine unangemessen hohe Relativgeschwindigkeit zueinander erhalten. Man darf dabei die Schleuse immer nur kurz öffnen, d.h. jeweils

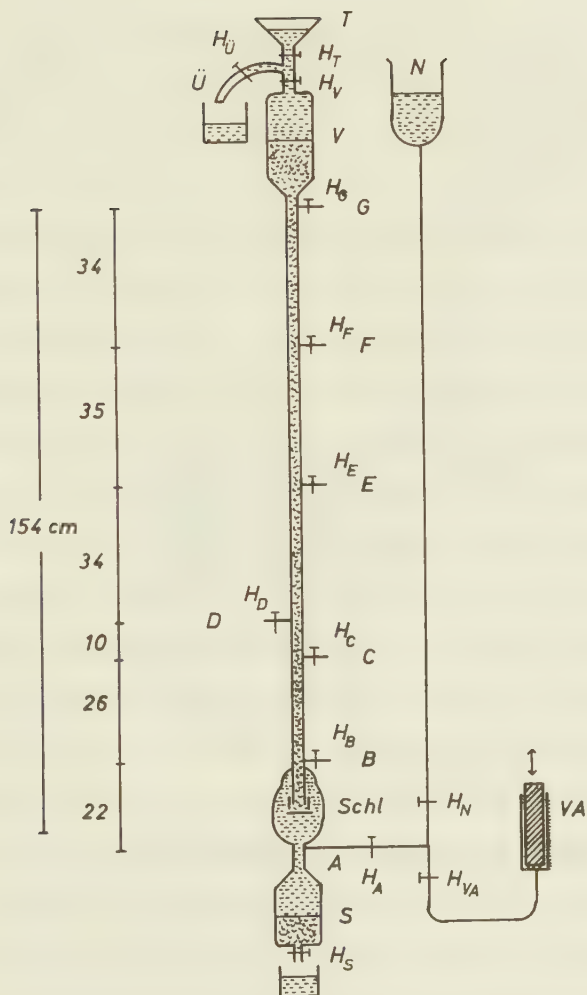


Abbildung 5.01. Die Trennsäule

nur eine geringe Menge Austauscher durchlassen; die Schaltungen müssen sich dann eben in entsprechend kurzen Abständen wiederholen.

Die Abbildung 5.02. zeigt die Schleuse in ihren Einzelheiten.

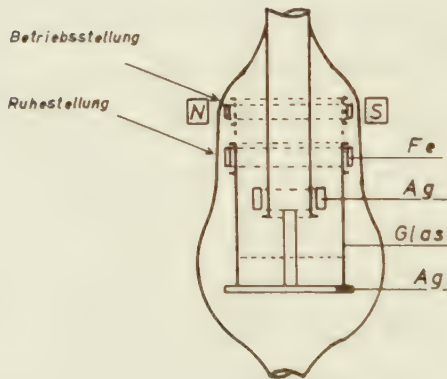


Abbildung 5.02. Die Austauscherschleuse

Am unteren Ende des Trennsäulenrohres ist in einem Abstand von ca. 15 mm mit zwei Silberlaschen eine runde Silberscheibe befestigt. Auf dieser Platte steht, noch über das Trennrohrende reichend, ein Glaszylinder von ca. 25 mm Höhe, dessen Innendurchmesser 2 mm größer ist als der Außendurchmesser des Trennrohres. Am oberen Ende dieses Glaszylinders ist ein Eisenring eingeschmolzen, an dem der ganze Zylinder von außen mit einem Elektromagneten N-S angehoben werden kann. Das Ganze ist von einem passend aufgeblasenen Glasrohr umgeben, dessen unteres Ende die Verbindung zum Austauschersammelgefäß S (Abb. 5.01.) herstellt. Wird der Zylinder mit dem Magneten angehoben, so kann der Austauscher über den Rand der Silberplatte in das Sammelgefäß S fallen, wobei zugleich die restliche Säulenfüllung nach unten gleitet. Während die Schleuse offen ist, wird eine kommunizierende Röhre mit der Säule verbunden, um Turbulenz weitgehend zu vermeiden. So kann auch die den Austauscher umgebende Lösung während der Dauer des Schaltvorgangs mit dem Austauscher nach unten und durch diese Röhre in ein Volumenausgleichsgefäß VA strömen. Die Schleuenschialtung wird von einer elektrischen Schaltuhr gesteuert, die alle 30 Sekunden Kontakt gibt und so die Schleuse öffnet.

Durch die Änderung der Hubhöhe des Glaszylinders kann die Umlaufgeschwindigkeit w , d.h. also die durchfallende Austauschermenge variiert werden. Bei geöffneter Schleuse wird der Stempel im Volumenausgleichsgefäß VA freigegeben; er kann sich anheben und vergrößert so das mit dem Sammelgefäß S in Zusammenhang stehende Volumen. Der Stempelhub ist so bemessen, daß das Volumen in VA etwas größer ist als das gleichzeitig in das Sammelgefäß S herabfallenden Austauschers. Bei geschlossener Schleuse wird der Stempel durch ein Gewicht belastet und so die Lösung aus VA wieder in die Säule zurückgedrückt. Auf diese Weise wird ein volumengleicher Gegenstrom von Austauscher und Lösung in der Trennsäule erzielt.

5.2. Das Gegenstromverfahren

5.2.1. Das Beladungsstück

Im Beladungsstück wird der von oben aus einem Vorratsgefäß herabrutschende Austauscher mit den zu trennenden Ionen beladen. Dafür geht das Hilfskation aus der festen Phase in die Lösung über und wird mit dieser nach oben geführt. In unserem Falle wurde als Hilfskation Wasserstoff gewählt, da sich dieser, wie

in 3.5. gezeigt, leicht von Kalium bzw. Natrium aus dem Austauscher verdrängen läßt. Die zu erwartende Länge des Beladungsstücks, d.h. also die Länge, innerhalb der die Konzentration der zu trennenden Ionen in der Lösung von ihrem Anfangswert auf einen bestimmten tragbaren Bruchteil zurückgeht, ist von 3 Größen abhängig:

- 1.) Trennfaktor zwischen Hilfskation und zu trennenden Ionen
- 2.) Austauschgeschwindigkeit
- 3.) Gegenstromgeschwindigkeit.

Die beiden ersten Größen sind durch die Wahl des Austauschers und der Ionen gegeben. Die dritte Größe ist frei variabel und nur von Zweckmäßigkeitsgründen bestimmt. Zunächst ist ohne weiteres verständlich, daß die pro Zeiteinheit mit der Lösung nach oben strömende Ionenmenge gleich der mit dem Austauscher nach unten transportierten sein muß. Damit wird der Austauscher einerseits restlos mit zu trennenden Ionen beladen, andererseits aber können keine überschüssigen Ionen in das Beladungsstück eindringen. Das ganze Beladungsstück bewegt sich nach oben, wenn die Lösung zu viel Ionen mit sich führt, und nach unten, wenn sie zu wenig mitführt.

Mit Hilfe des Transportverhältnisses ν mit

$$\nu = \frac{V_I w_I c_I}{V_{II} w_{II} c_{II}} \quad (5.01)$$

ist der Sachverhalt am einfachsten darzustellen.

Es bedeutet

$\frac{V_I}{V_{II}}$ das Volumenverhältnis von Austauscher und
Lösung

w_I und w_{II} die Strömungsgeschwindigkeit von Austauscher (I) bzw. Lösung (II)

c_I und c_{II} die Gesamtkonzentration in Austauscher (I) bzw. Lösung (II).

ν stellt das Verhältnis der mit dem Austauscher zu der mit der Lösung bewegten Ionenmenge dar. Sind diese gleich, also $\nu = 1$, so bleibt das Beladungsstück in gleicher Höhe stehen, während es bei $\nu > 1$ absinkt und bei $\nu < 1$ steigt. Um das Transportverhältnis immer möglichst genau auf dem Wert 1 halten zu können, ist es zweckmäßig, dem Quotienten w_I/w_{II} einen bestimmten festen Wert zu geben. Die beiden Arbeitsgrößen w_I und w_{II} werden so gekoppelt, daß w_I/w_{II} stets gleich ist, auch wenn eine der beiden Größen geändert wird. Man erreicht das am

besten durch eine zwangsläufige Verknüpfung der beiden Strömungsgeschwindigkeiten

$$w_I = (V_{II}/V_I) \cdot w_{II} \quad . \quad (5.02)$$

Das heißt

$$w_I V_I = w_{II} V_{II} \quad , \quad (5.03)$$

also die pro Zeiteinheit durch den Querschnitt strömenden Volumina an Austauscher und Lösung sind gleich. Damit ist auch c_{II} festgelegt, denn die Gesamtkonzentration im Austauscher ist $c_I = BLW_{abs}$. Also muß auch $c_{II} = BLW_{abs}$ sein. Die Bedingung, daß in der Zeiteinheit gleiche Volumina Austauscher und Lösung gegeneinander strömen, läßt sich experimentell sehr leicht und mit größter Genauigkeit erreichen, und damit auch die Forderung $\nu = 1$.

5.2.2. Der Trennteil

Der Trennteil ist das Kernstück der Anlage. An seinem unteren Ende wird die Lösung mit den zu trennenden Ionen, in unserem

Fall Kalium und Natrium, zugeführt, und der Austauscher verläßt hier den Trennteil. Während die Lösung nach oben strömt, steht sie in ständigem Kontakt mit dem von oben herabrutschenden Austauscher. Dabei stellt sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und Austauscher immer wieder neu ein. Das vom Austauscher bevorzugt aufgenommene Kalium wird nach unten geführt, während das Natrium sich oben in der Lösung anreichert.

5.2.3. Der Regenerierteil

Der Regenerierteil bildet den unteren Abschluß der Trennsäule. In ihm wird der Austauscher, der den Trennteil mit Kaliumionen angereichert verläßt, mit dem Hilfskation regeneriert. Diese Umladung kann auch außerhalb der Anlage vorgenommen werden; es ist aber praktischer, die Regeneration gleich in der Trennsäule durchzuführen, denn der Austauscher braucht dann nicht von einer Apparatur in die andere umgefüllt zu werden. Eine getrennte Regenerieranlage würde insbesondere einen ähnlichen experimentellen Aufwand zusätzlich erfordern wie eine kombinierte Apparatur. Da das Hilfskation wegen der oberen Phasenumkehr so gewählt werden muß, daß es von den zutrennenden Ionen leicht aus dem Austauscher verdrängt wird, ist die Regeneration nur mit

einem Überschuß an Hilfskationen möglich. Im Regenerierteil muß also ein eigener Flüssigkeitskreislauf mit Hilfskationen den entsprechenden Überschuß anbieten (Lit. 15). Dies stößt auf experimentelle Schwierigkeiten. Deshalb wurde die Säule mit einseitiger Phasenumkehr betrieben. Der Austauscher wurde nach Versuchsende außerhalb der Säule in einer ähnlichen Apparatur wie in der Abbildung 3.01. gezeigt regeneriert.

5.3. Inbetriebnahme der Anlage

Zum Trennversuch wählten wir ein Gemisch von Kaliumchlorid und Natriumchlorid wegen des günstigen Trennfaktors und der einfachen quantitativen Analyse. Zu Beginn wird die Säule bis zum Trichter T (siehe Abbildung 5.01.) durch den Anschluß A aus dem Gefäß N mit einem Lösungsgemisch bekannter Zusammensetzung und Konzentration gefüllt. Von oben (T) wird dann bis zur Mitte zwischen F und G Austauscher eingeschwenkt, der vorher außerhalb der Säule mit der selben Lösung ins Gleichgewicht gebracht wurde. Er wird mit H - Austauscher bis zum Hahn H_V überschichtet. Durch das Einschwenken werden Luftblasen vermieden, die später die herabgleitende Austauschersäule zum Abreißen bringen könnten. Die durch den Austauscher verdrängte

Lösung wird am Überlauf $\bar{U}$ abgelassen. Der zwischen F und G entstandene Übergang in der Beladung des Austauschers verwischt sich während des Experiments: das Beladungsstück entwickelt sich nach oben und unten gleichmäßig, bis es seine endgültige Länge zwischen F und G erreicht hat. Durch das Einschwemmen des Austauschers wird eine für alle Lösungsgemische gleiche Startsituation erreicht. Die Austauschermenge, die pro Schaltung durch die Schleuse fließt, wurde zu Beginn der Versuche auf 1,4 ml eingestellt. Durch Verändern der Hubhöhe des Glaszylinders konnte bei späteren Experimenten die Durchflußmenge variiert werden. Eine elektrische Schaltuhr mit einer Schaltperiode von 30 Sekunden steuert die Anlage. Die Schleuse Schl läßt bei jeder Schaltung 2,5 Sekunden lang den Austauscher in das Sammelgefäß S fließen. 0,5 Sekunden nach Öffnen der Schleuse wird der Stempel des Volumenausgleichs VA für 7,5 Sekunden freigegeben. Der Austauscher braucht nach kurzer Anlaufzeit eine etwas längere Zeit, um in S wieder zur Ruhe zu kommen. Die restlichen 22 Sekunden der Gesamtperiode stehen für das Gegenströmen der Lösung zur Verfügung. Versucht man, die Lösung in kürzerer Zeit dem Austauscher entgegenzudrücken, wird dadurch das Austauscherbett in der Säule aufgewirbelt und die vorher erreichte Einstellung wieder zerstört.

6. Theorie

6.1. Die Transportgleichung

Ausgangspunkt unserer Betrachtungen ist die allgemeine Transportgleichung für ein Zwei-Phasen-Gegenstromverfahren (Lit. 10) (dort als Gleichung (24) bezeichnet) :

$$\tau_B = \Delta y \Delta x_I \gamma (1-\gamma) \left(P_\tau L \frac{\Delta \mu_{el}}{RT} \right) - \quad (6.01)$$
$$- \Delta y \left[\frac{\Delta x_I^2 L^2}{3 \omega \rho} + (\Delta x \varphi D)_I + (\Delta x \varphi D)_{II} \right] \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial z} + \sigma (\gamma - \gamma_B)$$

Das erste Glied auf der rechten Seite dieser Gleichung bedeutet den Transport infolge der eigentlichen Trennwirkung; das zweite gibt die Verminderung durch die Gegendiffusion und das dritte den Transport auf Grund der Entnahme σ an. Die Originalformel haben wir noch durch den parasitären Korrekturfaktor P_τ ergänzt. Alle in dieser Gleichung auftretenden Größen wollen wir auf den nach unten fließenden Austauscher beziehen. Wenn mit γ_I der Molenbruch derjenigen Komponente bezeichnet wird, die bevorzugt im Austauscher (Phase I) angereichert wird, dann bedeutet

$$\frac{\Delta\mu_{el}}{RT} = \ln K = \ln \frac{\gamma_I(1-\gamma_{II})}{\gamma_{II}(1-\gamma_I)} = \frac{\Delta\gamma_{el}}{\gamma(1-\gamma)} \quad (6.02)$$

Den rechts stehenden Ausdruck erhält man durch Reihenentwicklung mit dem Elementareffekt $\Delta\gamma_{el} = \gamma_I - \gamma_{II}$. Im Nenner wird die Unterscheidung zwischen γ_I und γ_{II} , also den Konzentrationen der ins Auge gefaßten Komponente in der Austausch- bzw. der Flüssigkeits-Phase fallen gelassen. Der Molenbruch γ ist im allgemeinen eine Funktion der Längenkoordinate z der Trennsäule. Der Ausdruck $\Delta y \Delta x_I = q_I$ bedeutet die Querschnittsfläche der festen Phase, also die des Ionenaustauschers (nicht die der Kolonne). $\omega \varphi / \Delta x_I = \dot{M}_I$ ist die pro Zeit- und Volumeneinheit ausgetauschte Ionenmenge. Die Glieder $(\Delta x \varphi D)_I$ und $(\Delta x \varphi D)_{II}$ beschreiben die Verkleinerung des Konzentrationsgradienten $\partial \gamma / \partial z$ durch die Gegendiffusion längs der z -Richtung in den beiden Phasen I und II. L bedeutet den totalen Massenstrom an Ionen pro Zeit- und Querschnittseinheit. Der Transport τ_B gibt an, welche Menge der betrachteten Komponente in der Phase I aus dem Vorratsbehälter in die Säule befördert wird, und ist mit der Entnahme σ durch die Kontinuitätsbedingung

$$\tau_B = \sigma (\gamma_T - \gamma_B) \quad (6.03)$$

verknüpft. γ_T bedeutet die Konzentration am Entnahmeende. Die Gleichungen (6.01) und (6.03) liefern schließlich mit den erwähnten Bezeichnungen die grundlegende Gleichung :

$$q_I \left[\frac{L^2}{3M} + (pD)_I + \frac{(qpD)_{II}}{q_I} \right] \frac{\partial \gamma}{\partial z} -$$

$$- q_I \gamma (1-\gamma) P_T L \ln K + \sigma (\gamma_T - \gamma) = 0 \quad (6.04)$$

6.2. Die Optimierung

Zur Optimierung von Ionenaustauscher-Trennsäulen bedienen wir uns der Variationsrechnung. Das Extremalproblem stellt sich uns in folgender Formulierung dar: Ein in einer Lösung mit der Konzentration γ vorhandener Stoff soll unter Verwendung einer minimalen Menge an Ionenaustauscher auf eine End-Konzentration γ_T gebracht werden, mit der Nebenbedingung, daß dabei pro Zeiteinheit eine Menge σ gewonnen werden soll.

Das bedeutet, daß das Austauschervolumen

$$V = \int_{z_T}^z q \, dz \quad (6.05)$$

ein Minimum sein muß, unter der Nebenbedingung $\sigma = \text{const.}$.

Unter den vielen möglichen Lösungsmethoden dieses isoperimetrischen Problems ist die "Parameterlösung".

Wir fassen die Maße q und z als Funktion des Parameters γ auf und berücksichtigen $\sigma = \text{const.}$ dadurch, daß wir die Gleichung (6.04) nach dz auflösen und diesen Wert in die Gleichung (6.05) einsetzen:

$$V = \int_{\gamma_T}^{\gamma} \frac{q_1^2 \left[\frac{L^2}{3M} + (\varphi D)_I + \frac{(q\varphi D)_{II}}{q_I} \right]}{q_I \gamma (1-\gamma) P_T L \ln K - \sigma (\gamma_T - \gamma)} d\gamma \quad (6.06)$$

Als Grenzen stehen jetzt die vorgeschriebenen Konzentrationen γ_T und γ . Die Euler'sche Gleichung

$$f_y - d(f_{y'}) / dx = 0 \quad (6.07)$$

liefert für den Integranden der Gleichung (6.06)

$$q_I \gamma (1-\gamma) P_T L \ln K - 2\sigma (\gamma_T - \gamma) = 0 \quad (6.08)$$

Der rechte Teil des Ausdrucks bedeutet bis auf den Faktor 2 wegen der Kontinuitätsbedingung (6.03) den Transport durch die Stelle $z(\gamma)$. Links steht der "Anfangstransport"

$$\tau_A = q_l \gamma(1-\gamma) P_\tau L \ln K \quad , \quad (6.09)$$

den man erhält, wenn man in der Gleichung (6.01) die Anfangsbedingung $\partial \gamma / \partial z = 0$ berücksichtigt. Damit wird aus der Gleichung (6.08)

$$\tau = \frac{1}{2} \tau_A \quad . \quad (6.10)$$

Diese Beziehung besagt, daß bei optimaler Arbeitsweise der Transport gerade die Hälfte des Anfangstransportes betragen muß (Lit. 9).

6.3. Die ideale Kaskade

Löst man die Gleichung (6.08) nach q_l auf, so erhält man

$$q_l = \frac{2\sigma}{\ln K} \cdot \frac{1}{L P_\tau} \cdot \frac{\gamma_T - \gamma}{\gamma(1-\gamma)} \quad . \quad (6.11)$$

Wird dagegen die Extremalbedingung (6.08) in die Gleichung (6.04) eingesetzt, folgt

$$\frac{\partial \gamma}{\partial z} = \frac{\frac{1}{2} \gamma (1-\gamma) \ln K L P_{\tau}}{\frac{L^2}{3\dot{M}} + (\varphi^D)_I + \frac{(q\varphi^D)_{II}}{q_I}} \quad (6.12)$$

Nach Integration ergibt sich mit einer einfachen Umformung

$$\Delta z = \frac{2}{P_{\tau} \ln K} \cdot \frac{1 + \frac{\varphi^D_I + \varphi^D_{II} q_{II}/q_I}{L^2 / 3\dot{M}}}{3\dot{M} / L} \cdot \ln \frac{\gamma_T (1-\gamma)}{\gamma (1-\gamma_T)} \quad (6.13)$$

oder

$$\frac{\gamma_T (1-\gamma)}{\gamma (1-\gamma_T)} = K^n \quad (6.14)$$

mit

$$n = \frac{1}{2} P_{\tau} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\varphi^D_I + \varphi^D_{II} q_{II}/q_I}{L^2 / 3\dot{M}}} \cdot \frac{\Delta z}{L / 3\dot{M}} \quad (6.15)$$

Die Integration der Gleichung (6.04) führt für den stationären Fall

ohne Entnahme ($\sigma = 0$; $\tau_A = 0$) bis auf den Faktor 2 ebenfalls zu Gleichung (6.13). Dieses wichtige Ergebnis besagt: Um optimale Arbeitsbedingungen zu erzielen, muß eine Trennsäule so stark belastet werden, daß man nur die Hälfte desjenigen Trennfaktors $\ln [\gamma_T(1-\gamma) / \gamma(1-\gamma_T)]$ erreicht, den man im Zustand ohne Entnahme erhalten würde.

Dieser Zusammenhang wurde zuerst von L. Onsager (Lit. 1) auf Grund einfacher Überlegungen mittels der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse für das Trennrohrverfahren bzw. die Thermodiffusion erkannt. Er hat allgemeine Gültigkeit für alle Trennverfahren (Lit. 10).

Die Gleichungen (6.11) und (6.13) sind die Parameterdarstellung in γ einer optimal arbeitenden Trennsäule, die einen kontinuierlich mit γ anwachsenden Querschnitt besitzt. Da dies in der Praxis nicht zu realisieren ist, nennen wir sie die "ideale Kaskade" .

6.4. Die Normalkaskade

Wir führen als neue Variablen die Ausdrücke

$$Z^* = \ln \frac{\gamma_T^{(1-\gamma)}}{\gamma(1-\gamma_T)} \quad (6.16)$$

und

$$Y^* = \frac{\gamma_T - \gamma}{\gamma(1-\gamma)} \quad (6.17)$$

ein. Löst man die Gleichung (6.16) nach γ auf und formt damit die Gleichung (6.17) um, erhält man

$$Y^* = \sinh Z^* + 2(\gamma_T - 0,5)(1 - \cosh Z^*) \quad (6.18)$$

Mit den Substitutionen (6.16) und (6.17) lassen sich die Beziehungen (6.11) und (6.13), wenn $z_T = 0$ (also $\Delta z = z$) gesetzt wird, folgendermaßen schreiben:

$$z = \left[\frac{2}{P_T \ln K} \left(1 + \frac{\rho_{II}^D + \rho_{II}^D q_{II}/q_I}{L^2 / 3M} \right) \frac{1}{3} \frac{L}{M} \right] Z^* \quad (6.19)$$

$$q = \left[\frac{2\sigma}{P_T L \ln K} \right] Y^* \quad (6.20)$$

Das Produkt

$$q \cdot z = \left[\frac{4}{3} \frac{\sigma}{\dot{M} (\ln K)^2 (P_T)^2} \cdot \left(1 + \frac{\varphi_{D_I} + \varphi_{D_{II}} q_{II}/q_I}{L^2 / 3\dot{M}} \right) \right] Y^* Z^* \quad (6.21)$$

ist bei vorgegebenen $\dot{M}$ und K nur noch eine Funktion von σ , γ und γ_T , also bei einem durch diese Größen festgelegten Trennproblem eine Konstante.

Setzen wir die Gleichung (6.20) und das Differential von Gleichung (6.19) in das Integral (6.05) ein, so erhalten wir für das Volumen

$$V = \left[\frac{4}{3} \frac{\sigma R}{\dot{M} (\ln K)^2 (P_T)^2} \right] \int_{z_T}^z Y^* Z^* = \quad (6.22)$$

$$= \left[\frac{4}{3} \frac{\sigma R}{\dot{M} (\ln K)^2 (P_T)^2} \right] \cdot V^*$$

mit der Abkürzung

$$R = \frac{L^2 / 3\dot{M} + \varphi_{D_I} + \varphi_{D_{II}} q_{II}/q_I}{L^2 / 3\dot{M}} \quad (6.23)$$

V^* stellt das "Normalvolumen" des Austauschers dar:

$$V^* = \cosh Z^* + 2(\gamma_T - 0,5)(Z^* - \sinh Z^*) - 1 \quad (6.24)$$

Der Ausdruck (6.22) beschreibt gerade das Volumen des Austauschers, das erforderlich ist, um das vorgeschriebene $(\gamma, \gamma_T, \sigma)$ -Trennproblem zu lösen. Es ist dabei von grundsätzlicher Bedeutung, daß darin keinerlei Maße der Trennanlage enthalten sind. Vielmehr gibt es eine Mannigfaltigkeit von Trennsäulen, welche die vorgelegte Aufgabe lösen. Ihre möglichen Abmessungen können auf einem später gezeigten Weg bestimmt werden. Denkt man sich zunächst jede dieser Trennsäulen durch eine "Figur" dargestellt, so kann man nach C. Carathéodory (Lit. 28) hier von den vollständigen Figuren des Variationsproblems sprechen.

Diese werden wie folgt aus der Normalkaskade ermittelt: Zunächst stellt man eine Schar von Normalkaskaden, gegeben durch die Parameterdarstellung (6.16) und (6.17), graphisch dar (Abb. 6.01.). Dem Endpunkt γ_T wird dabei ein fester Wert erteilt; dann werden für eine Reihe solcher γ_T - Werte die entsprechenden Kurven mit γ als Laufparameter errechnet.

Diese Laufwerte können aus den im Diagramm 6.01. eingetragenen "Isokonzen" (Kurven gleicher Konzentrationen) entnommen

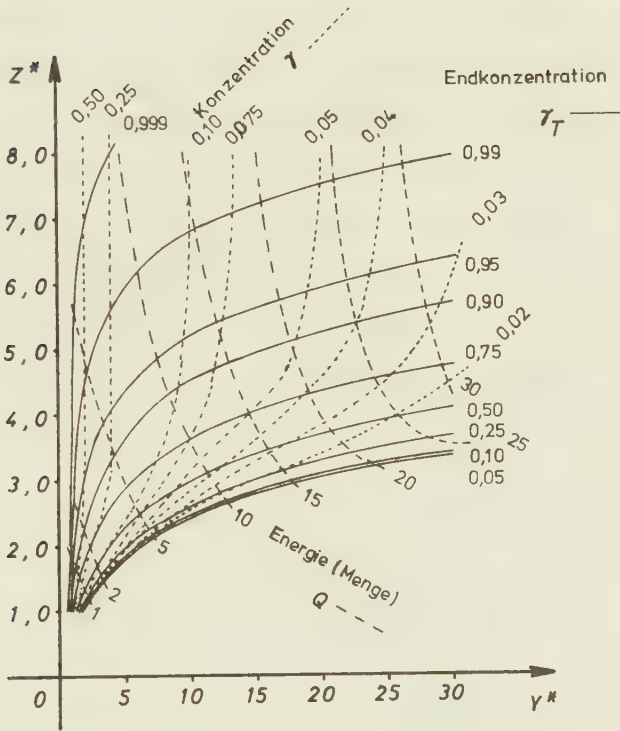


Abbildung 6.01. Das Normaldiagramm (Lit. 6)

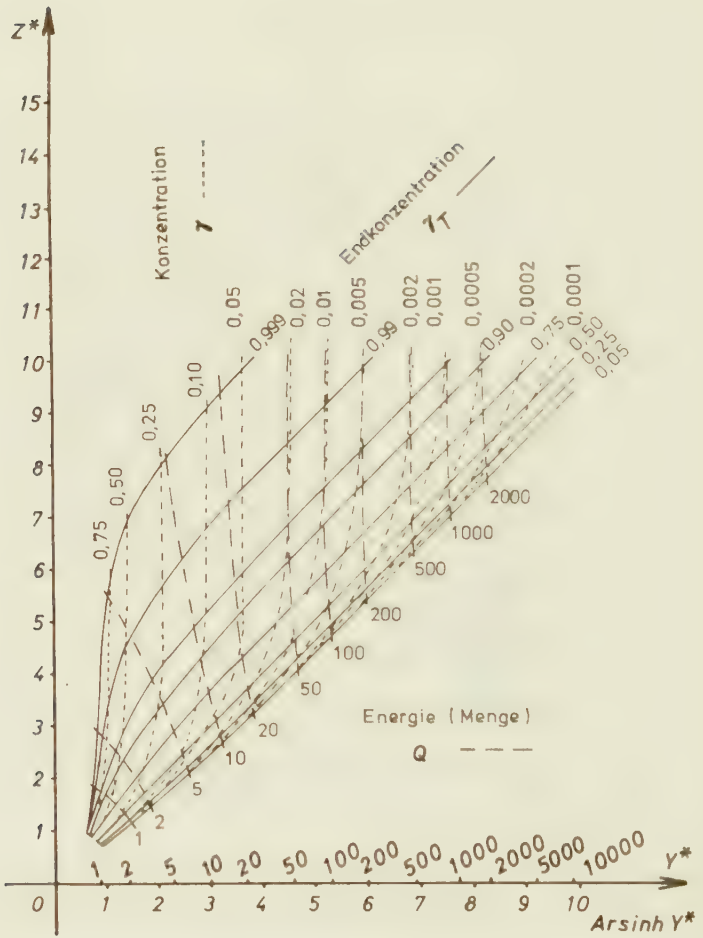


Abbildung 6.02. Das Normaldiagramm in der $\text{Arsinh } Y^*$ - Darstellung (Lit. 6)

werden. Mit diesem Diagramm kann man also zunächst die Abmessungen der zu einem (γ_T, γ) - Problem gehörigen Normalkaskade berechnen. Darüber hinaus kann auch das erforderliche Normalvolumen an Ionenaustauscher (Gleichung (6.22)) aus den gleichfalls im Diagramm eingetragenen Kurven gleicher Menge, den "Isoquanten", abgelesen werden. Hierzu werden deren Schnittpunkte mit der in Frage kommenden Normalkaskade aufgesucht. Neben der Darstellung der Normalkaskaden im $Y^* - Z^*$ -Koordinatensystem haben wir eine weitere im $\text{Arsinh } Y^* - Z^*$ -System (Abbildung 6.02.) wiedergegeben, die bei kleinen γ -Werten benötigt wird.

Die wahren Abmessungen der idealen Kaskade erhält man, wenn man die so ermittelten Werte von Z^* und Y^* mit den in der Gleichung (6.19) bzw. (6.20) aufgeführten Faktoren multipliziert. Die darin auftretenden Größen K , L , $\dot{M}$, R und P_T lassen sich auf experimentellem Wege bestimmen. Das gleiche gilt für das wirkliche Volumen des benötigten Austauschers, das sich nach der Gleichung (6.22) aus dem Normalvolumen V^* ableiten läßt.

6.5. Die rechteckige Kaskade

Bei der idealen Kaskade wurde ein mit der Länge kontinuierlich wachsender Querschnitt gefordert. Dies kann man in der Praxis bestenfalls durch eine diskontinuierliche Staffelung annähern. In der Abbildung 6.03. wird diese Forderung verdeutlicht. Bei Trennverfahren, die von Natur aus einen hohen Energieaufwand erfordern, z.B. der Isotopentrennung mit dem Thermodiffusions-Trennrohr, ist diese Bedingung tatsächlich berücksichtigt worden (Lit. 2). Die Abbildung 6.04. zeigt, wie eine solche Staffelung aussehen könnte. Sinnvoller dürfte es dabei noch sein, nicht nur einzelne Trennstufen hintereinander, sondern auch parallel zu schalten und dadurch zusätzlich in der Breite zu staffeln.

Im Falle einer Gegenstromaustauschertrennsäule kann man aber gänzlich auf eine Staffelung verzichten und die ideale Kaskade durch eine rechteckige Kaskade ersetzen. Dieser Begriff "square cascade" wurde von K. Cohen geprägt (Lit. 2). Die Theorie der rechteckigen Kaskaden (Lit. 30) erlaubt es, die zu einer idealen Kaskade zugeordnete rechteckige Kaskade in einfachster Weise zu ermitteln. Die Werte von z in der Gleichung (6.19) werden mit einem Faktor f und die Werte von q in der Gleichung (6.20)

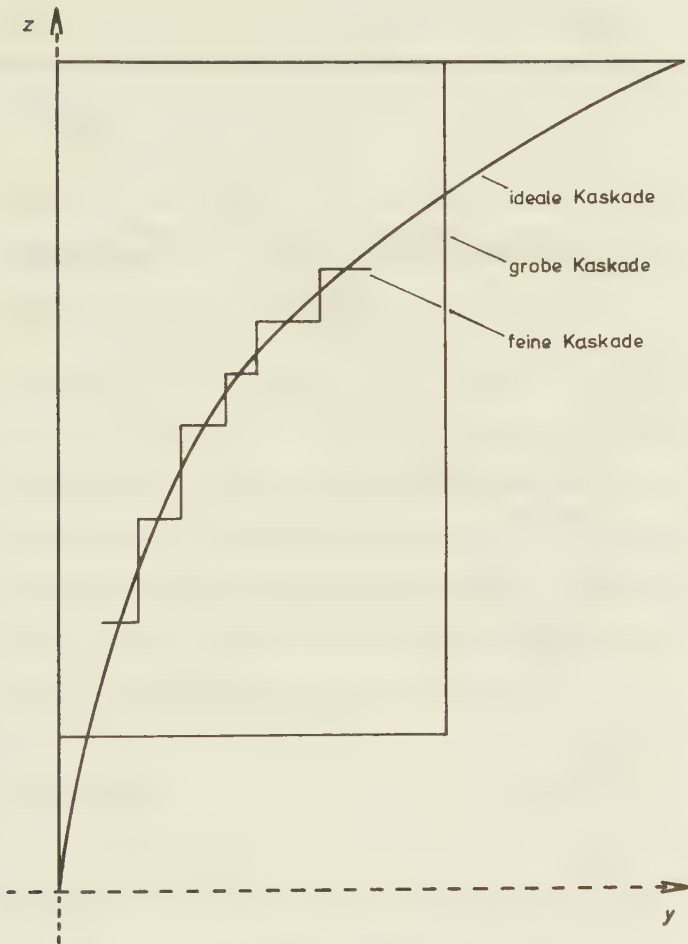


Abbildung 6.03. Ideale und rechteckige Kaskaden (Lit. 30)

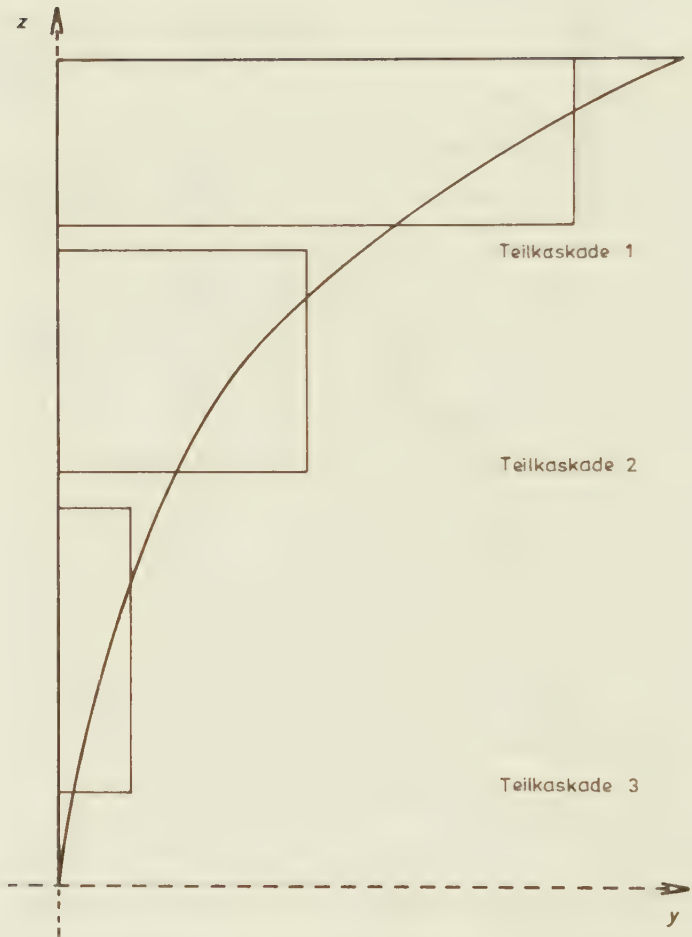


Abbildung 6.04. Mehrfach gestaffelte Kaskaden (Lit. 30)

mit einem Faktor g multipliziert. Solche Umrechnungsfaktoren, die selbst wieder vom Anfangs- und Endpunkt (γ, γ_T) abhängen, sind in der Tabelle 6.01. aufgeführt (Lit. 30).

Diese so gefundene rechteckige Kaskade genügt ebenso den Optimierungbedingungen wie die ideale oder gestaffelte Kaskade, jedoch mit der zusätzlichen Nebenbedingung : $q = \text{const.}$.

Es verbleibt, die in den Gleichungen vorkommenden Koeffizienten K , L , $\dot{M}$, R und P_T zu bestimmen. Während sich beim Trennrohr die Arbeitsparameter, die zur Umrechnung in die rechteckige Kaskade erforderlich sind, theoretisch mit großer Genauigkeit aus gaskinetischen Daten berechnen lassen, ist das beim Ionenaustauscher nicht mehr der Fall. Man kann sie aber durch Messungen in der Trennsäule empirisch ermitteln.

7. Messungen

7.1. Anfangstransport und parasitärer Korrekturfaktor

In einer früheren Arbeit (Lit. 11) wurde für das System K - Na über den Bereich des Konzentrationsverhältnisses γ von $\gamma = 0,1569$ bis $\gamma = 0,9402$ der Anfangstransport τ_A bestimmt. Dabei waren wir folgendermaßen vorgegangen : Da das Vorratsgefäß S nur endlich groß ist, wird durch die in die Säule transportierte Ionenmenge die Lösungszusammensetzung in S während des Säulenbetriebs verändert. Aus dieser Änderung des Molbruches ergibt sich der Transport. Zu verschiedenen Zeitpunkten t_i wird die in S befindliche Lösung und der in das Vorratsgefäß herabfallende Austauscher auf ihren Kaliumgehalt analysiert. Da die Selektivität des Austauschers bei einem Kalium - Natrium - Chlorid - Gemisch auf der Seite des Kaliums liegt, nimmt infolge des Transportes mit zunehmender Versuchsdauer der Kaliumgehalt m_i der Meßproben ab. Die jeweilige Differenz zum Kaliumgehalt m_0 des ursprünglichen Lösungsgemisches gibt die transportierte Menge $M_i = m_0 - m_i$ an Kalium an. Dividiert man diese transportierte Menge M_i durch die Zeit t_i , so erhält man den Anfangstransport $\tau_A = M_i/t_i$ [Mol/sec].

Zu den gleichen Ergebnissen gelangt man, wenn man die Funktion $M(t)$ in einem Diagramm aufträgt. Die Steigung der Tangente im Nullpunkt gibt den Anfangstransport τ_A an. Die Meßpunkte liegen gut auf einer Geraden, solange $d\gamma/dz = 0$ gilt, also wenn man sich auf niedere Zeiten beschränkt.

Die Ergebnisse, ergänzt durch zusätzliche Messungen im unteren Bereich von γ , sind in der Tabelle 7.01. aufgeführt und in der Abbildung 7.01. dargestellt. Für die folgenden Messungen war es sinnvoll, sich auf den Bereich kleiner γ zu beschränken.

Tabelle 7.01. Anfangstransport und parasitärer Korrekturfaktor

Lösungs- gemisch	γ_l	$\tau_A \cdot 10^6$ [Mol/sec]	$\tau_{A \text{ id}} \cdot 10^6$ [Mol/sec]	P_τ
0,03	0,0500	0,0130	0,8516	0,0153
0,06	0,1000	0,0289	1,7058	0,0169
0,1	0,1569	0,0534	2,6715	0,0200
0,3	0,4261	0,3670	6,7160	0,0546
0,5	0,6328	0,6294		
0,7	0,8051	0,8529		
0,9	0,9402	1,0549		

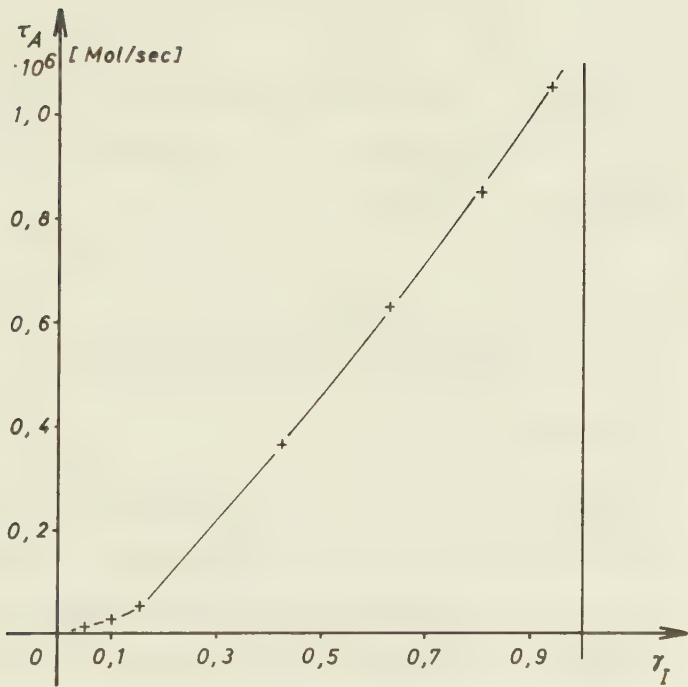


Abbildung 7.01. Anfangstransport τ_{A-}

Die in der zitierten Arbeit (Lit. 11) betrachtete Beziehung für den Anfangstransport wurde durch Berücksichtigung des parasitären Korrekturfaktors P_{τ} (Lit. 31;32) zu Gleichung (6.09). Durch Anwendung der Gleichung (6.02) erhält man :

$$\tau_A = q_l \cdot P_{\tau} \cdot L \cdot \Delta \gamma_{el} \quad (7.01)$$

Der Fall $P_{\tau} = 1$ gilt bei Fehlen von parasitären Strömungen; der Anfangstransport sei dann mit $\tau_{A \text{ id}}$ bezeichnet. Aus der Gleichung (7.01) läßt sich P_{τ} zu

$$P_{\tau} = \frac{\tau_A}{q_l \cdot L \cdot \Delta \gamma_{el}} = \frac{\tau_A}{\tau_{A \text{ id}}} \quad (7.02)$$

bestimmen.

Den Wert von L , der den pro Zeit- und Querschnittseinheit des Austauschers strömenden Gesamtionenfluß darstellt, errechnet man aus der Beladungskapazität des Ionenaustauschers zusammen mit dem effektiven Querschnitt q_l . Diesen erhält man durch Bestimmung des Zwischenvolumens in der Austauscherschüttung (siehe 3.2.). Als Ergebnis erhielten wir : $q_l = 1,22 \text{ [cm}^2\text{]}$. Zur Berechnung von $\Delta \gamma_{el}$ wird die Gleichung (6.02) aufgelöst:

$$\Delta \gamma_{el} = \ln K \cdot \gamma(1-\gamma) \quad (7.03)$$

Diese Größen sind aus Messungen des Gleichgewichts (siehe 3.3. und 3.4.) bekannt. Die Tabelle 7.02. und die Abbildungen 7.02. und 7.03. zeigen die Abhängigkeit des Elementartrenneffekts $\Delta \gamma_{el}$ und des Massenumlaufs L von der Ausgangskonzentration γ_I . Die nun bestimmbaren Werte von $\tau_{A id}$ und P_τ sind in der Tabelle 7.01. aufgeführt. In der Abbildung 7.04. ist die Funktion

$$P_\tau = P_\tau(\gamma_I) \quad (7.04)$$

graphisch dargestellt.

Tabelle 7.02. Elementartrenneffekt und Massenumlauf

Lösungs- gemisch	γ_I	$\Delta \gamma_{el}$	$L \cdot 10^5$ [Mol/sec.cm ²]
0,03	0,0500	0,0147	4,7486
0,06	0,1000	0,0285	4,9095
0,1	0,1569	0,0430	5,0923
0,3	0,4261	0,0924	5,9578

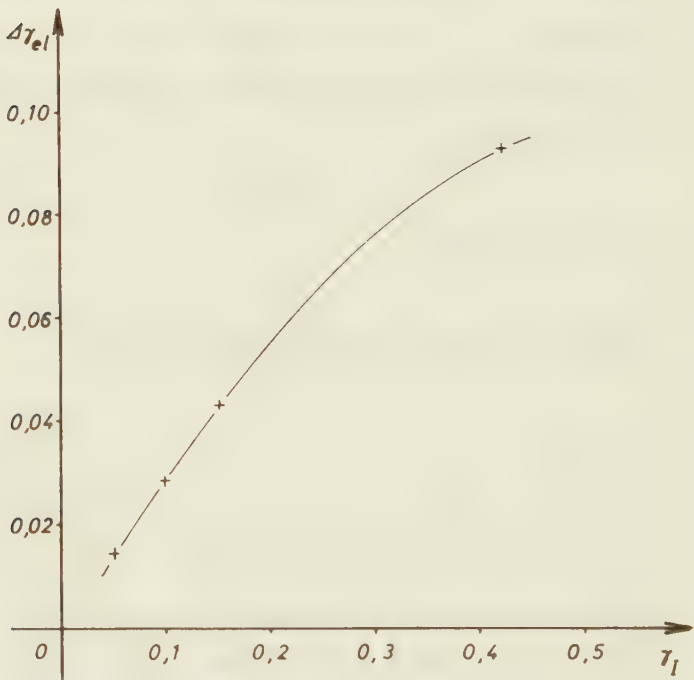


Abbildung 7.02. Elementartrenneffekt $\Delta\gamma_{el}$ —

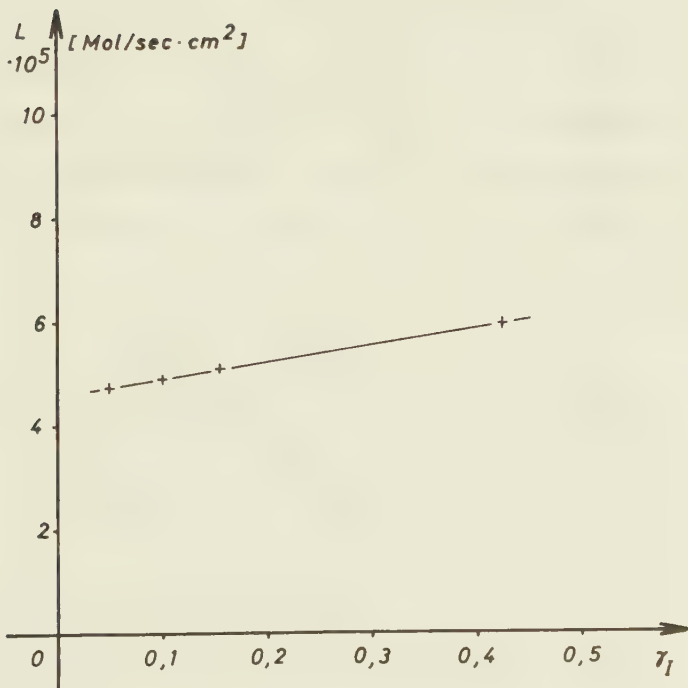


Abbildung 7.03. Massenumlauf L

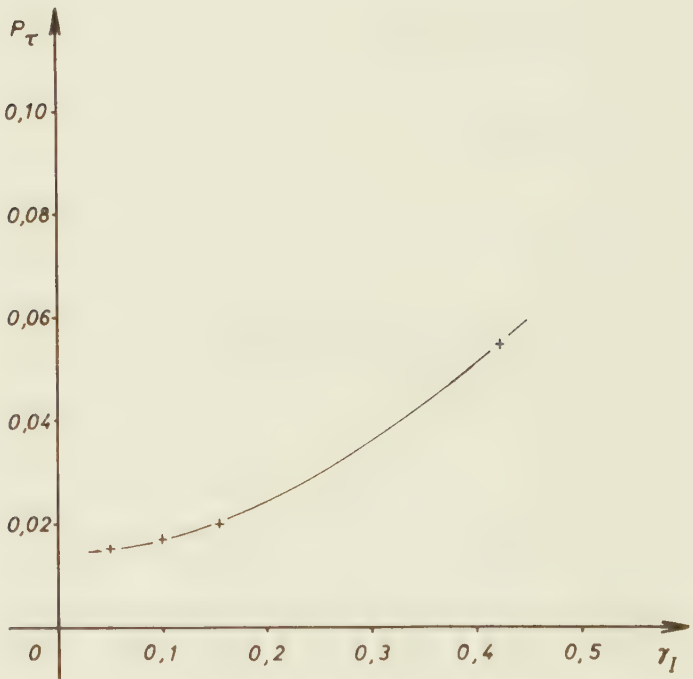


Abbildung 7.04. Parasitärer Korrekturfaktor P_τ

Nach der Theorie des parasitären Trennrohres (Lit. 31) wird für P_{τ} ein Wert in der Größenordnung von 1 erwartet. Messungen im Thermodiffusionstrennrohr (Lit. 32) haben dies auch sehr gut bestätigt. Im Gegensatz zum Trennrohr, wo laminare Strömung herrscht, ist die Strömung in der Ionenaustauschersäule turbulent. Dies beeinflusst den Transport sehr wesentlich. Die Folge davon ist in der starken Abweichung des Wertes P_{τ} von 1 (Tabelle 7.01.) zu erkennen. Bei höheren Konzentrationen wird der Konzentrationsgradient und damit auch der Rücktransport größer; das bedingt das Anwachsen von P_{τ} .

7.2. Trennstufenzahl ohne Entnahme

Wie bereits in 6.5. ausgeführt wurde, ist es zur Berechnung einer optimal arbeitenden rechteckigen Kaskade notwendig, zuerst die in den Gleichungen (6.19) und (6.20) vorkommenden Arbeitsparameter K , L , $\dot{M}$, R und P_{τ} experimentell zu bestimmen. Bezüglich der Größe K sei auf 3.4. und die Tabelle 3.04. verwiesen; über P_{τ} und L wurde in 7.1. gesprochen.

Zur Ermittlung der Austauschgeschwindigkeit $\dot{M}$ läßt man eine Trennkolonne stationär ohne Entnahme laufen ($\tau_A = 0$; $\sigma = 0$).

Wie schon in 6.3. erwähnt, liefert die Integration der Transportgleichung (6.04) in diesem Fall Gleichungen, die bis auf den Faktor 2 mit den Gleichungen (6.13), (6.14) und (6.15) identisch sind. Wir erhalten also :

$$\frac{\gamma_T(1-\gamma)}{\gamma(1-\gamma_T)} = K^n \quad (7.05)$$

mit

$$n = P_T \cdot \frac{1}{1 + \frac{\varphi_{D_I} + \varphi_{D_{II}} q_{II} / q_I}{L^2 / 3\dot{M}}} \cdot \frac{\Delta z}{L / 3\dot{M}} \quad (7.06)$$

Die Trennstufenzahl n gibt dabei die Vervielfachung des Elementartrennfaktors K an. Formt man die Gleichung (7.06) um, ergibt sich :

$$\dot{M} = \frac{n \cdot L \cdot R}{3 \cdot P_T \cdot \Delta z} \quad (7.07)$$

Hier erscheint wieder der bereits in der Gleichung (6.23) angegebene Reduktionsfaktor R :

$$R = 1 + \frac{\varphi_{D_I} + \varphi_{D_{II}} q_{II} / q_I}{L^2 / 3\dot{M}} \quad (7.08)$$

Er beschreibt in der Transportgleichung (6.04) die Verkleinerung des Konzentrationsgradienten $\partial \gamma / \partial z$ durch die Gegendiffusion längs der z - Richtung in den beiden Phasen I und II. Obwohl R theoretisch stets größer als 1 sein muß, kann man in den meisten Fällen wegen des Verschwindens des Gegendiffusionsgliedes $R \approx 1$ setzen. Kehren wir zurück zu Gleichung (7.07). Löst man diese Gleichung vollends nach $\dot{M}$ auf - in der Gleichung (7.08) für R ist die Größe $\dot{M}$ noch enthalten -, so erhält man :

$$\dot{M} = \frac{L^2}{3} \cdot \frac{1}{\frac{LP_{\tau} \Delta z}{n} - (\varphi D_I + \varphi D_{II} q_{II} / q_I)} \quad (7.09)$$

Hier ist der Reduktionsfaktor R repräsentiert durch den additiven Term $-(\varphi D_I + \varphi D_{II} q_{II} / q_I)$ im Nenner; gleichbedeutend mit $R = 1$ ist, daß dieser Term verschwindet. Betrachtet man vorerst diesen Fall $R = 1$, so läßt sich die Austauschgeschwindigkeit $\dot{M}$, also die pro Zeit- und Volumeneinheit ausgetauschte Ionenmenge, leicht ermitteln, wenn man die Trennstufenzahl n bestimmt hat (Gleichung 7.07). Die anderen Größen L , P_{τ} und Δz sind bereits bekannt.

Der Gang der Messung der Trennstufenzahl n sei an Hand der Abbildung 7.05. erläutert.

Von oben wird Austauscher mit der Kapazität c_I und bekannter Beladung γ_{B_I} zugegeben. Der Molenbruch γ bezieht sich immer auf Kalium. Aus Vorversuchen ist bekannt, daß dieser Austauscher im Gleichgewicht steht mit einer Lösung mit dem Molenbruch $\gamma_{B_{II}}$. Um für das Transportverhältnis ν die Forderung $\nu = 1$ zu erfüllen (5.2.1.), muß für die Gesamtkonzentration c_{II} der Lösungen in allen Versuchen gelten: $c_{II} = c_I$. Während der Austauscher mit der Umlaufgeschwindigkeit w_I nach unten sinkt und die Lösung mit w_{II} entgegenströmt - wobei gilt: $w_{II} = w_I$ - , wird ständig die Konzentration $\gamma'_{B_{II}}$ der oben die Säule verlassenden Lösung gemessen ("Kontrollanalyse"). Diese Konzentration ist in ihrem Wert im allgemeinen von $\gamma_{B_{II}}$, der Konzentration der Lösung, die mit dem Austauscher mit der Beladung γ_{B_I} im Gleichgewicht steht, verschieden und wird deshalb in ihrem Symbol mit einem Strich versehen. Durch die Kontrollanalyse wird ermittelt, wann bei $\sigma = 0$ die Säule im stationären Gleichgewicht ist. Dies ist der Fall, wenn $\gamma'_{B_{II}} = \gamma_{B_{II}}$ ist. Dann gilt auch: $\tau_A = 0$.

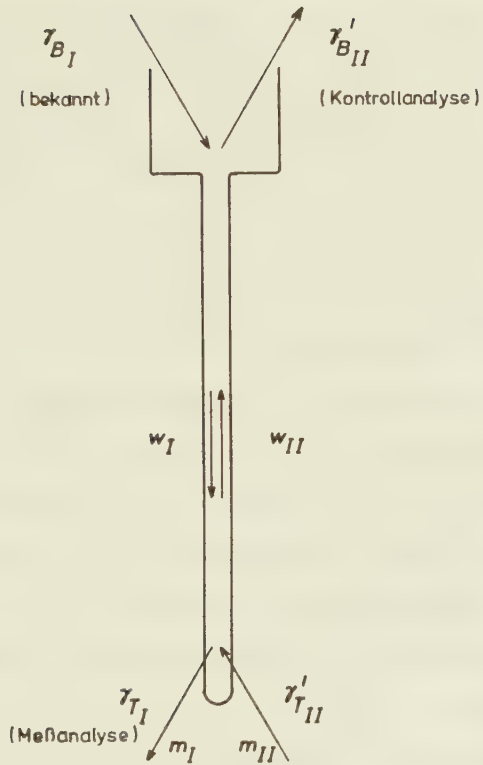


Abbildung 7.05. Schematische Darstellung des Trennversuchs

Praktisch wird dies folgendermaßen durchgeführt : Ähnlich der auftriebsgravimetrischen Bestimmung der Austauscherbeladung (4.3.) wird zuerst das Gewicht G_L einer definierten Austauschermenge mit γ_{B_I} in Lösung mit $\gamma_{B_{II}}$ bestimmt. Bei der Kontrollanalyse wird dann lediglich das Gewicht G'_L derselben Austauschermenge in Lösung mit $\gamma'_{B_{II}}$ festgestellt. Die Bedingung $\gamma'_{B_{II}} = \gamma_{B_{II}}$ ist dann erfüllt, wenn gilt : $G'_L = G_L$.

Die Meßprobe wird am unteren Säulenende entnommen. Wie in 4.3. beschrieben, wird an Hand der Eichgeraden (Abb. 4.01.) die Kalium - Konzentration γ_{T_I} des Austauschers gemessen. Dabei werden allerdings der Säule m_I Ionen entnommen. Um aber der Bedingung $\sigma = 0$ zu genügen, gibt man zugleich $m_{II} = m_I$ Ionen in Lösung zu. Die Meßanalyse wurde von Anfang an stündlich vorgenommen. So konnte das Ansteigen der Konzentration und - in Übereinstimmung mit der Kontrollanalyse - das Erreichen des Gleichgewichts beobachtet werden.

Der Wert von γ_{T_I} - von nun an nur noch als γ_T bezeichnet - führt uns über die Gleichung (7.05.) leicht zur Trennstufenzahl n . Diese Werte sind zusammen mit den Parametern (es wurde sowohl die Ausgangskonzentration γ_I als auch die

Umlaufgeschwindigkeit w variiert) in den Tabellen 7.03. bis 7.06. aufgeführt. Die Abbildungen 7.06. bis 7.09. zeigen den zeitlichen Ablauf jeweils für eine Ausgangskonzentration γ_I , in den Abbildungen 7.10. bis 7.15. ist der gleiche Sachverhalt jeweils für eine Umlaufgeschwindigkeit w zu sehen. Dabei ist sehr gut festzustellen, daß zum Zeitpunkt $t = 240$ min das Gleichgewicht erreicht war. Eine weitere Verbesserung des Wertes von n (entsprechend auch γ_T) ist nicht mehr zu erwarten. Folglich wurden die Werte bei $t = 240$ min als die erreichten Trennstufenzahlen n_E verwendet. Sie sind in der Tabelle 7.07. zusammengefaßt. Die Abbildung 7.16. zeigt das erwartete Absinken der n_E bei steigender Ausgangskonzentration γ_I für die einzelnen Umlaufgeschwindigkeiten w . Aufschlußreicher ist die Abbildung 7.17., die eine andere Betrachtung des gleichen Sachverhalts gestattet. Bei den einzelnen Ausgangskonzentrationen γ_I nimmt die erreichte Trennstufenzahl n_E bei unterschiedlichen Umlaufgeschwindigkeiten w einen maximalen Wert $n_{\max}$ an. Die so ausgezeichnete optimale Umlaufgeschwindigkeit sei w_{opt} . Diese Werte wurden wie die $n_{\max}$ aus dem Diagramm ermittelt und sind in der Tabelle 7.08. aufgeführt. Aus $n_{\max}$ läßt sich die entsprechende Endkonzentration $\gamma_{T \max}$

Tabelle 7.03. Endkonzentration γ_T und Trennstufenzahl n
für die Ausgangskonzentration $\gamma_1 = 0,0500$
Parameter : w [ml/min] ; $\sigma = 0$

w [ml/min]	t [min]	γ_T	n
2,8	60	0,26	3,7910
	120	0,55	6,2803
	180	0,79	8,5254
	240	0,81	8,7750
4,2	60	0,50	5,8796
	120	0,83	9,0457
	180	0,92	10,7566
	240	0,93	11,0447
5,2	60	0,615	6,8149
	120	0,88	9,8580
	180	0,935	11,2034
	240	0,94	11,3738
7,8	60	0,50	5,8796
	120	0,83	9,0457
	180	0,92	10,7566
	240	0,93	11,0447
11,6	60	0,335	4,5105
	120	0,725	7,8153
	180	0,88	9,8580
	240	0,89	10,0545
15,2	60	0,26	3,7910
	120	0,59	6,6064
	180	0,80	8,6478
	240	0,82	8,9075

Tabelle 7.04. Endkonzentration γ_T und Trennstufenzahl n

für die Ausgangskonzentration $\gamma_1 = 0,1000$

Parameter : w [ml/min] ; $\sigma = 0$

w [ml/min]	t [min]	γ_T	n
2,8	60	0,345	3,0961
	120	0,59	5,0958
	180	0,725	6,3004
	240	0,77	6,7760
4,2	60	0,505	4,4115
	120	0,79	7,0080
	180	0,91	8,9749
	240	0,92	9,2312
5,2	60	0,695	6,0103
	120	0,89	8,5316
	180	0,94	9,8462
	240	0,945	10,0300
7,8	60	0,625	5,3880
	120	0,86	7,9835
	180	0,93	9,5183
	240	0,945	10,0300
11,6	60	0,50	4,3717
	120	0,80	7,1299
	180	0,90	8,7433
	240	0,91	8,9749
15,2	60	0,405	3,6063
	120	0,695	6,0103
	180	0,84	7,6709
	240	0,85	7,8229

Tabelle 7.05. Endkonzentration γ_T und Trennstufenzahl n

für die Ausgangskonzentration $\gamma_1 = 0,1569$

Parameter : w [ml/min] ; $\sigma = 0$

w [ml/min]	t [min]	γ_T	n
2,8	60	0,41	2,6059
	120	0,585	4,0048
	180	0,73	5,2930
	240	0,76	5,6058
4,2	60	0,545	3,6837
	120	0,79	5,9464
	180	0,89	7,4610
	240	0,90	7,6715
5,2	60	0,72	5,1938
	120	0,89	7,4610
	180	0,94	8,7678
	240	0,945	8,9506
7,8	60	0,665	4,6819
	120	0,87	7,0854
	180	0,95	9,1493
	240	0,955	9,3683
11,6	60	0,56	3,8027
	120	0,81	6,1936
	180	0,91	7,9017
	240	0,92	8,1564
15,2	60	0,41	2,6059
	120	0,665	4,6819
	180	0,83	6,4618
	240	0,85	6,7565

Tabelle 7.06. Endkonzentration γ_T und Trennstufenzahl n
für die Ausgangskonzentration $\gamma_1 = 0,4261$
Parameter : w [ml/min] ; $\sigma = 0$

w [ml/min]	t [min]	T	n
2,8	60	0,715	2,3019
	120	0,82	3,4299
	180	0,87	4,1569
	240	0,89	4,5160
4,2	60	0,735	2,4917
	120	0,885	4,4212
	180	0,935	5,6038
	240	0,945	5,9399
5,2	60	0,82	3,4299
	120	0,93	5,4536
	180	0,96	6,5718
	240	0,965	6,8340
7,8	60	0,89	4,5160
	120	0,96	6,5718
	180	0,975	7,4897
	240	0,98	7,9212
11,6	60	0,78	2,9556
	120	0,92	5,1808
	180	0,96	6,5718
	240	0,965	6,8340
15,2	60	0,61	1,4086
	120	0,81	3,3044
	180	0,925	5,3129
	240	0,94	5,7652

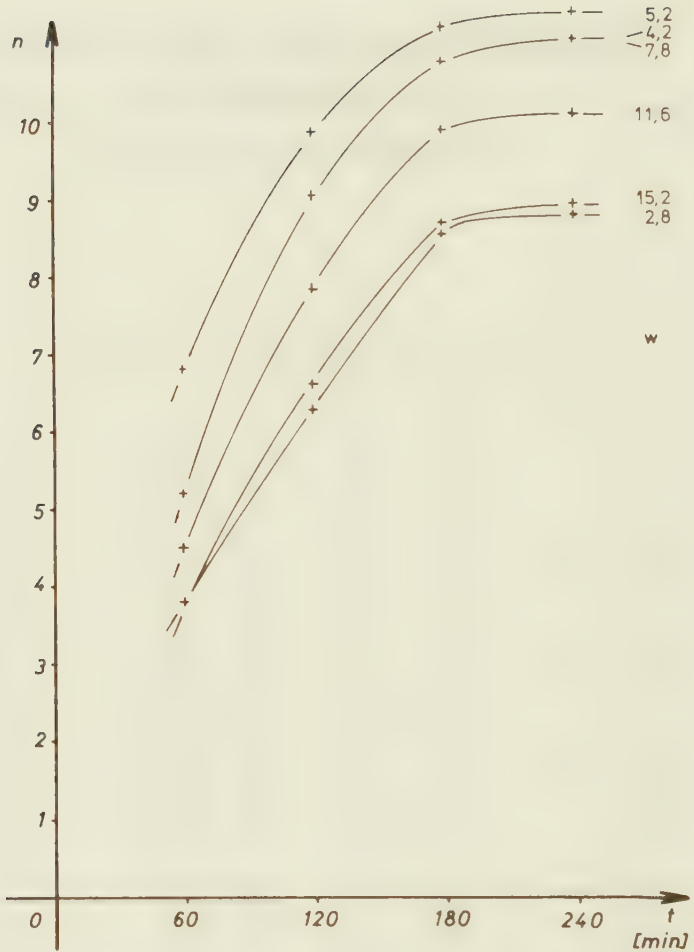


Abbildung 7.06. Trennstufenzahl n für $\gamma_1 = 0,0500$

Parameter : w [ml/min] ; $\sigma = 0$

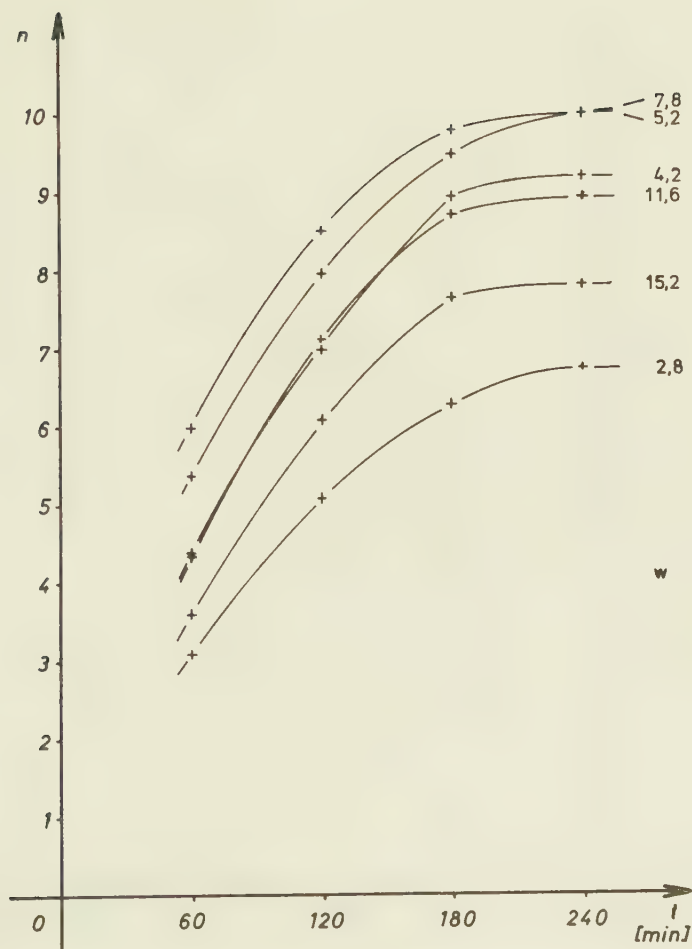


Abbildung 7.07. Trennstufenzahl n für $\gamma_1 = 0,1000$

Parameter : w [ml/min] ; $\sigma = 0$

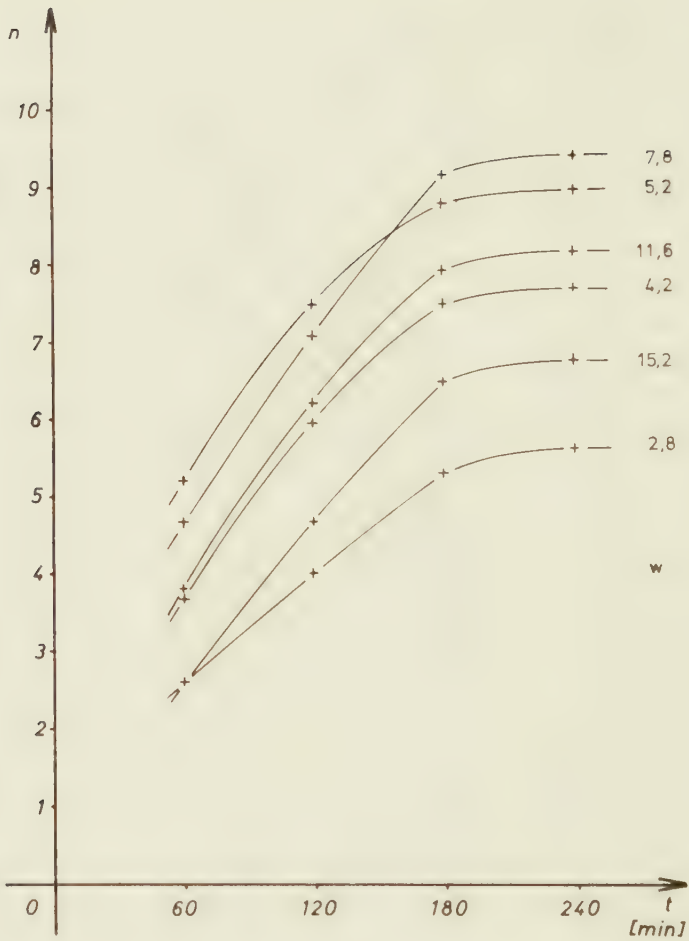


Abbildung 7.08. Trennstufenzahl n für $\gamma_1 = 0,1569$

Parameter : w [ml/min] ; $\sigma = 0$

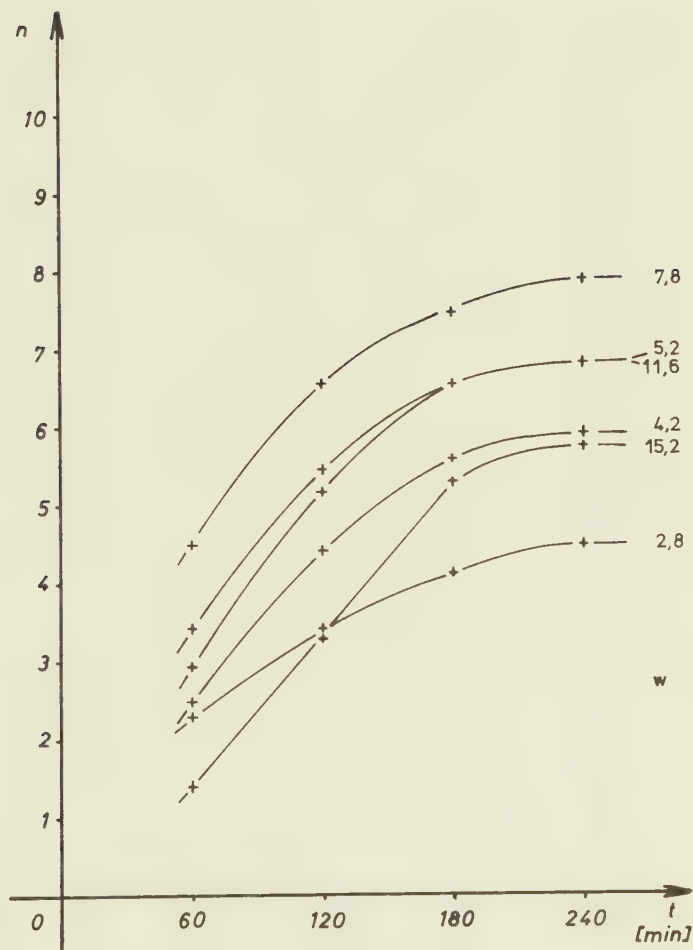


Abbildung 7.09. Trennstufenzahl n für $\gamma_1 = 0,4261$

Parameter : w [ml/min] ; $\sigma = 0$

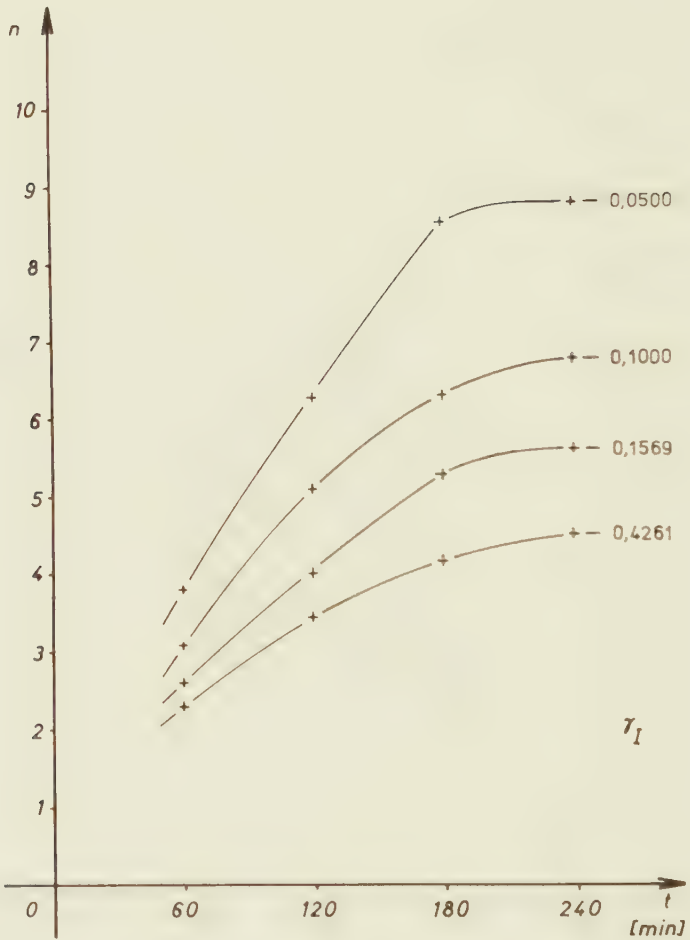


Abbildung 7.10. Trennstufenzahl n für $w = 2,8$ [ml/min]

Parameter : γ_I ; $\sigma = 0$

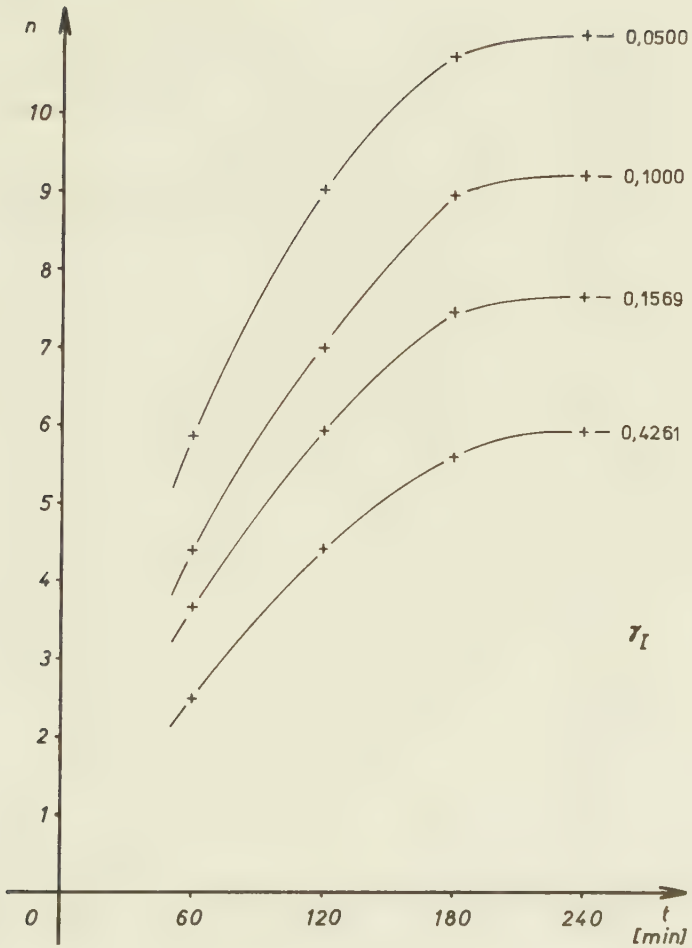


Abbildung 7.11. Trennstufenzahl n für $w = 4,2$ [ml/min]

Parameter : γ_I ; $\sigma = 0$

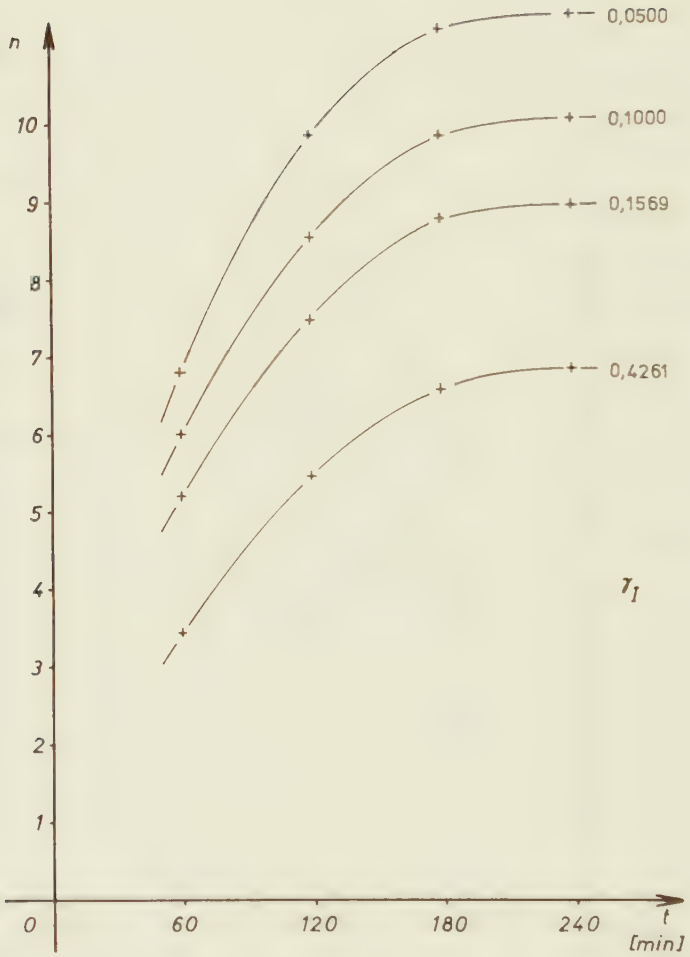


Abbildung 7.12. Trennstufenzahl n für $w = 5,2$ [ml/min]

Parameter : τ_I ; $\sigma = 0$

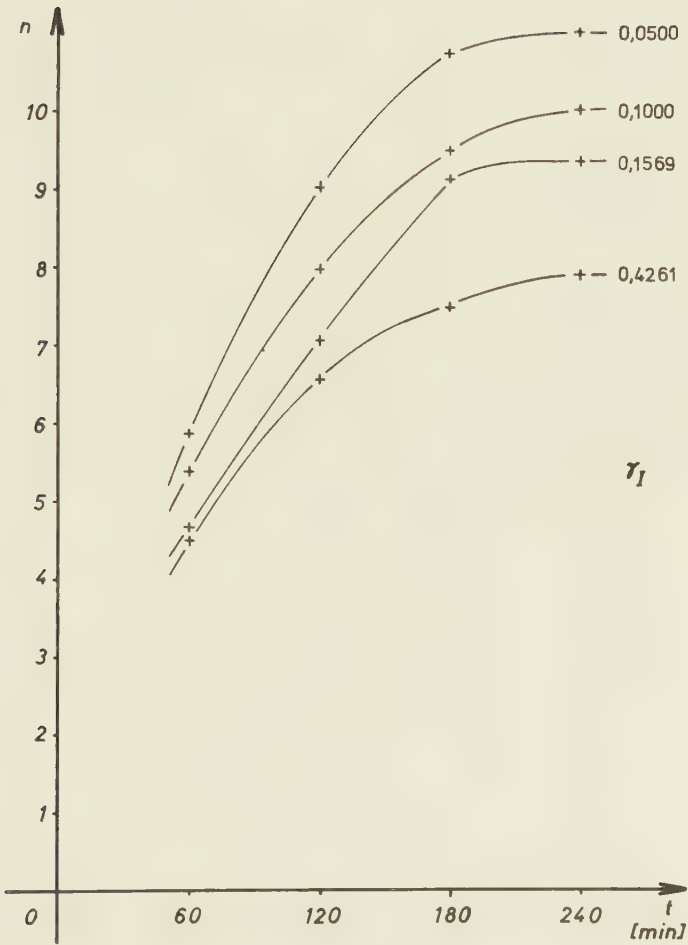


Abbildung 7.13. Trennstufenzahl n für $w = 7,8$ [ml/min]

Parameter : γ_I ; $\sigma = 0$

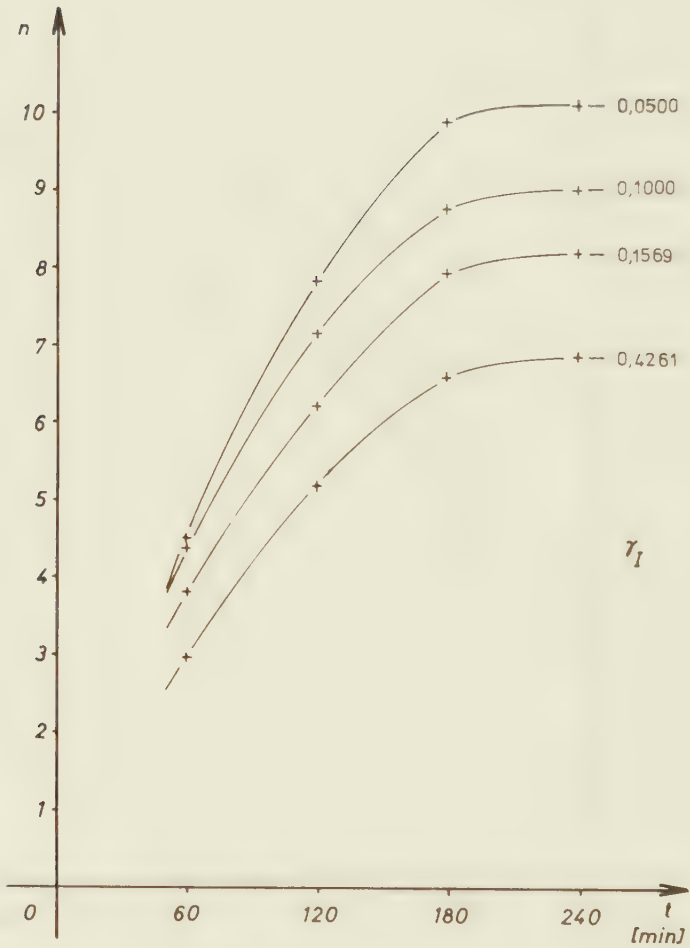


Abbildung 7.14. Trennstufenzahl n für $w = 11,6$ [ml/min]

Parameter : γ_I ; $\sigma = 0$

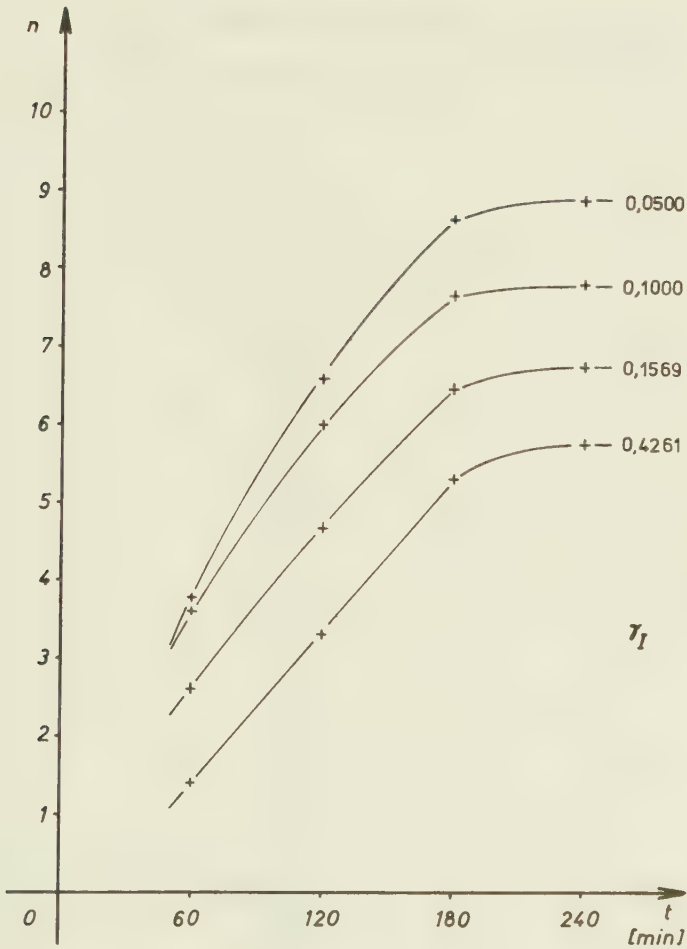


Abbildung 7.15. Trennstufenzahl n für $w = 15,2$ [ml/min]

Parameter : γ_I ; $\sigma = 0$

Tabelle 7.07. Erreichte Trennstufenzahl n_E

Parameter : w [ml/min] ; $\sigma' = 0$

w [ml/min]	γ_i	n_E
2,8	0,0500	8,7750
	0,1000	6,7760
	0,1569	5,6058
	0,4261	4,5160
4,2	0,0500	11,0447
	0,1000	9,2312
	0,1569	7,6715
	0,4261	5,9399
5,2	0,0500	11,3738
	0,1000	10,0300
	0,1569	8,9506
	0,4261	6,8340
7,8	0,0500	11,0447
	0,1000	10,0300
	0,1569	9,3683
	0,4261	7,9212
11,6	0,0500	10,0545
	0,1000	8,9749
	0,1569	8,1564
	0,4261	6,8340
15,2	0,0500	8,9075
	0,1000	7,8229
	0,1569	6,7565
	0,4261	5,7652

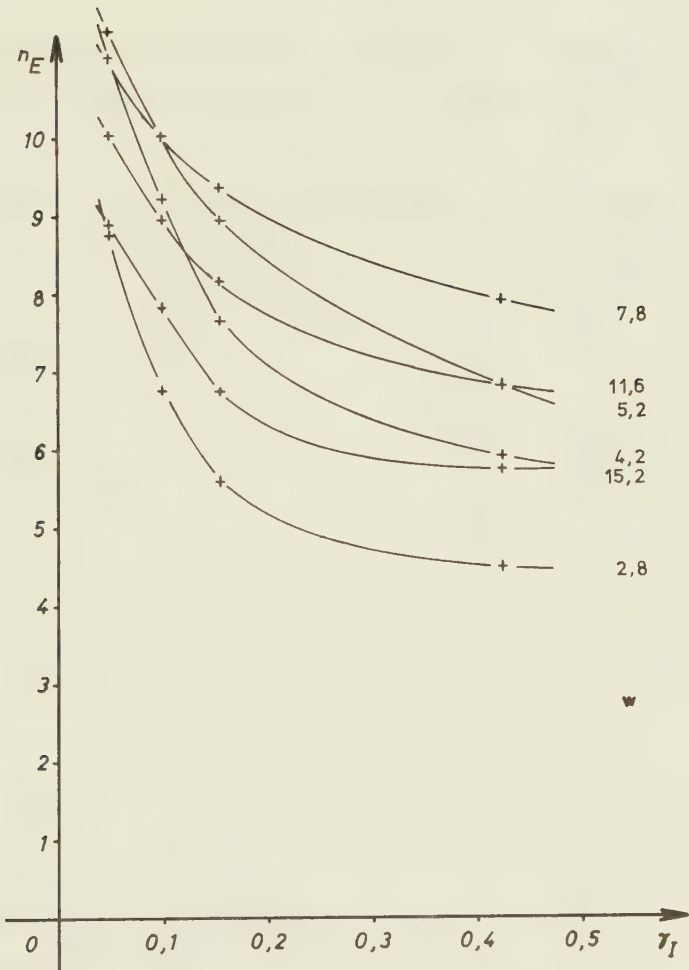


Abbildung 7.16. Erreichte Trennstufenzahl n_E

Parameter : w [ml/min] ; $\sigma = 0$

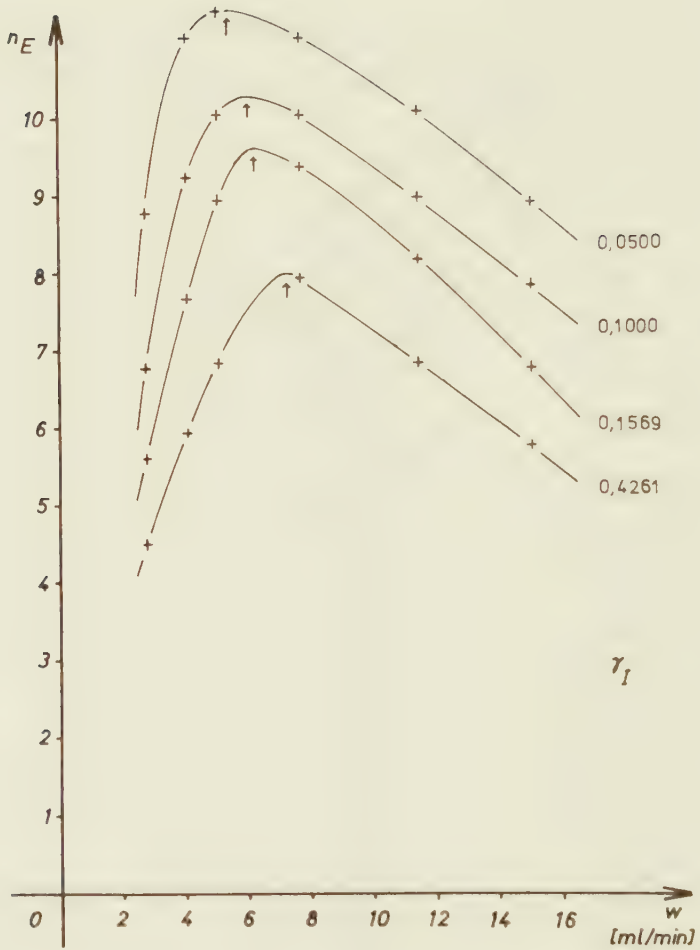


Abbildung 7.17. Erreichte Trennstufenzahl n_E —

Parameter : γ_I ; $\sigma = 0$

berechnen. Die Abbildungen 7.18. und 7.19. verdeutlichen die Abhängigkeit dieser Größen von der Ausgangskonzentration γ_1 .

Tabelle 7.08. Maximale Endkonzentration $\gamma_{T \max}$, maximale Trennstufenzahl $n_{\max}$ und optimale Umlaufgeschwindigkeit w_{opt} [ml/min] ; $\sigma = 0$

γ_1	$\gamma_{T \max}$	$n_{\max}$	w_{opt}
0,0500	0,94	11,38	5,50
0,1000	0,95	10,26	6,25
0,1569	0,96	9,60	6,35
0,4261	0,981	8,02	7,30

Nach der Bestimmung der Trennstufenzahl $n = n_{\max}$ läßt sich mit der Gleichung (7.07) die Austauschgeschwindigkeit $\dot{M}$ für den Fall $R = 1$ berechnen. Die erhaltenen Werte finden sich in der Tabelle 7.09.. Im allgemeinen gilt jedoch $R > 1$. So ist ein Weg zu finden, die realen Werte von $\dot{M}$ und R zu erfassen. Eine Möglichkeit bieten umfangreiche Reihenversuche. Sie lassen den Reduktionsfaktor R unter der Bedingung $\dot{M} = \text{const.}$

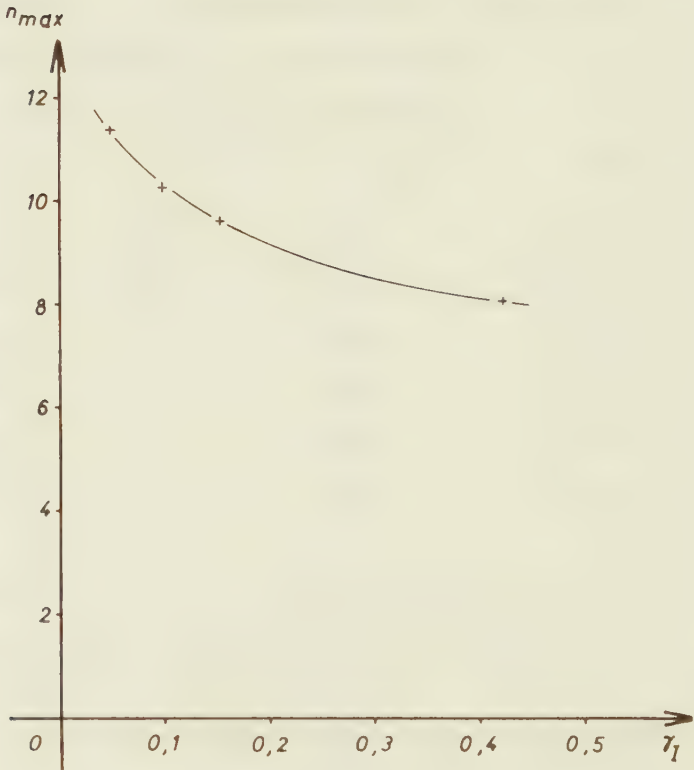


Abbildung 7.18. Maximale Trennstufenzahl n_{max} —

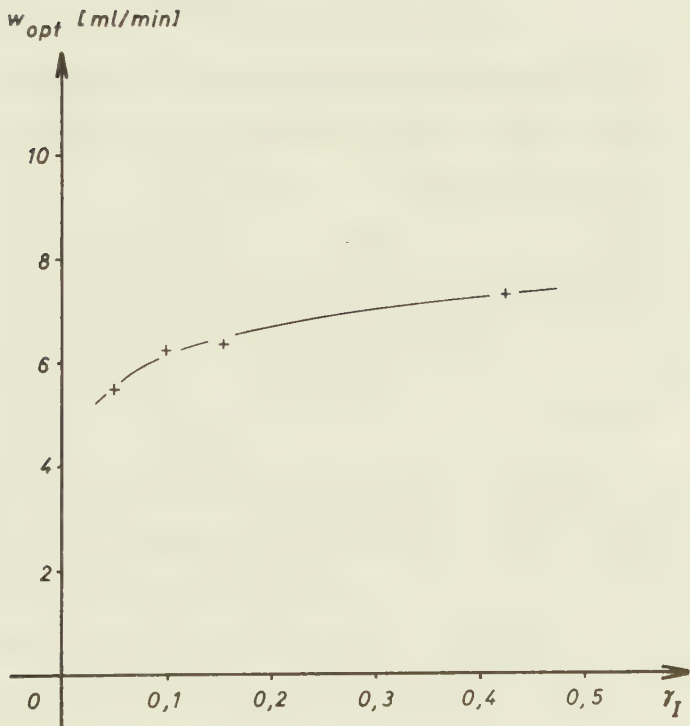


Abbildung 7.19. Optimale Umlaufgeschwindigkeit w_{opt} —

bestimmen. Dies ist natürlich nur in einem beschränkten Konzentrationsintervall gültig. Arbeitet man mit endlicher Entnahme σ , liefert die Integration der Gleichung (6.04) nur dann einfache Formeln zur Ermittlung von $\dot{M}$, wenn man sich auf die Fälle $\gamma (1 - \gamma) = \text{const.}$ oder $\gamma \approx 1$ beschränkt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein anderer Weg beschritten, der wesentlich einfacher ist und doch die wirklichen Werte in guter Näherung liefert.

Die Austauschgeschwindigkeit $\dot{M}$ und der Reduktionsfaktor R lassen sich berechnen, wenn der in der Gleichung (7.09) herausgearbeitete additive Term im Nenner $-(\varphi D_I + \varphi D_{II} q_{II}/q_I)$ bekannt ist. Da es sich im Fall des hier besprochenen Ionenaustauschverfahrens bei den beiden Phasen I und II um echte Phasen handelt, eine feste und eine flüssige, entsprechen die Größen $\varphi D/\Delta x$ und φw einander; sie stellen dimensionsmäßig einen Massenstrom dar und wurden von G. Dickel (Lit. 10) als "Trennstrom" bezeichnet :

$$\varphi D = \varphi w \Delta x \quad (7.10)$$

Ferner gilt (Lit. 10) :

$$\tau_A = q \omega \varphi \Delta \gamma_{el} \quad (7.11)$$

Andererseits wurde in 6.1. definiert :

$$\omega \varphi / \Delta x = \dot{M} \quad (7.12)$$

Da der Einfluß der hier betrachteten Gegendiffusion sicher relativ klein ist, d.h. der Wert von R sehr nahe bei 1 liegt, darf man zur Näherung in der Gleichung (7.12) den im Fall $R = 1$ erhaltenen Wert für $\dot{M}$ benutzen. So läßt sich zusammen mit dem effektiven Querschnitt q der fragliche Term berechnen und damit die Gleichung (7.09) auswerten. Beachtet man die Gleichung (7.07), so erhält man den Reduktionsfaktor R aus

$$R = \frac{\dot{M} (R = R)}{\dot{M} (R = 1)} \quad . \quad (7.13)$$

Die so erhaltenen Werte sind in der Tabelle 7.09. aufgeführt. Der Einfluß der Gegendiffusion auf die Austauschgeschwindigkeit ist so gering, daß sich in der Abbildung 7.20. nur noch eine Kurve für $\dot{M}$ auftragen läßt. Erst eine starke Überhöhung zeigt eine Abweichung des Reduktionsfaktors R von 1 (Abb. 7.21.).

Alle in den Gleichungen auftretenden Koeffizienten sind bestimmt. Dafür haben wir in der Trennsäule den Anfangstransport

Tabelle 7.09. Austauschgeschwindigkeit $\dot{M}$ und Reduktions-

γ_1	faktor R		
	$\dot{M} \cdot 10^5$	$\dot{M} \cdot 10^5$	R
	(R = 1)	(R = R)	
	[Mol/sec.cm ³]	[Mol/sec.cm ³]	
0,0500	7,644	7,6546	1,0014
0,1000	6,452	6,4621	1,0015
0,1569	5,291	5,3041	1,0024
0,4261	1,895	1,9298	1,0184

τ_A und die Trennstufenzahl n gemessen. Da n noch von der Säulenlänge z abhängt und in den einzelnen Gleichungen häufig im Verhältnis n/z auftritt, sei die Größe $\xi = n/z$ eingeführt. Sie gibt die Anzahl der Elementartrennstufen pro Längeneinheit an. Der reziproke Wert sei mit $\zeta = 1/\xi = z/n$ bezeichnet und bedeutet die von den Kolonnenmaßen unabhängige Trennbodenlänge. Diese Trennbodenlänge ζ und der Anfangstransport τ_A stellen die beiden charakteristischen Grundgrößen dar, deren Kenntnis zur Berechnung einer optimal arbeitenden Trennsäule notwendig ist.

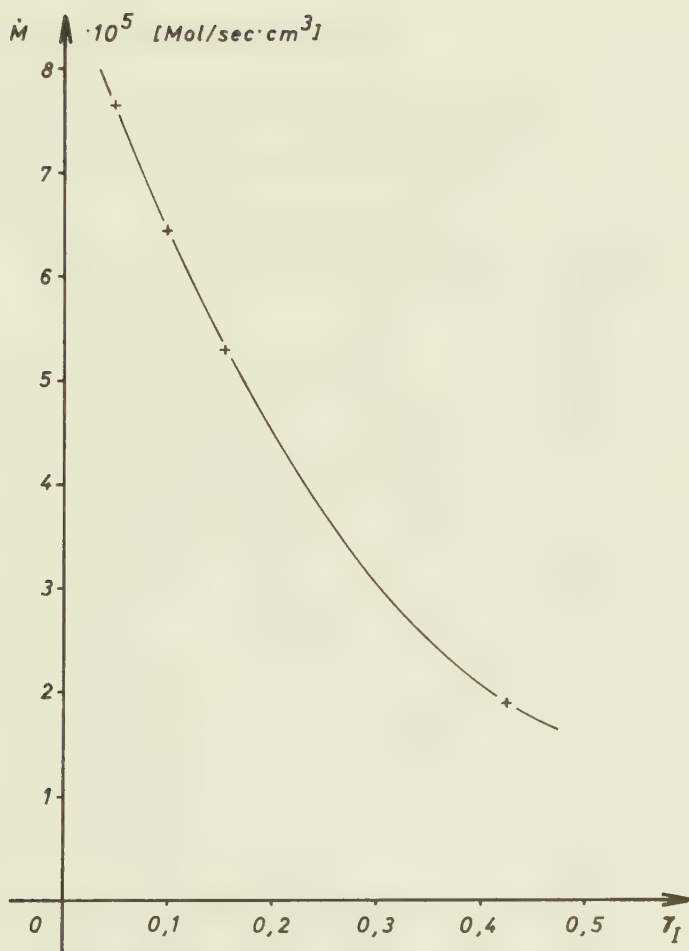


Abbildung 7.20. Austauschgeschwindigkeit $\dot{M}$ [$\text{Mol/sec}\cdot\text{cm}^3$]

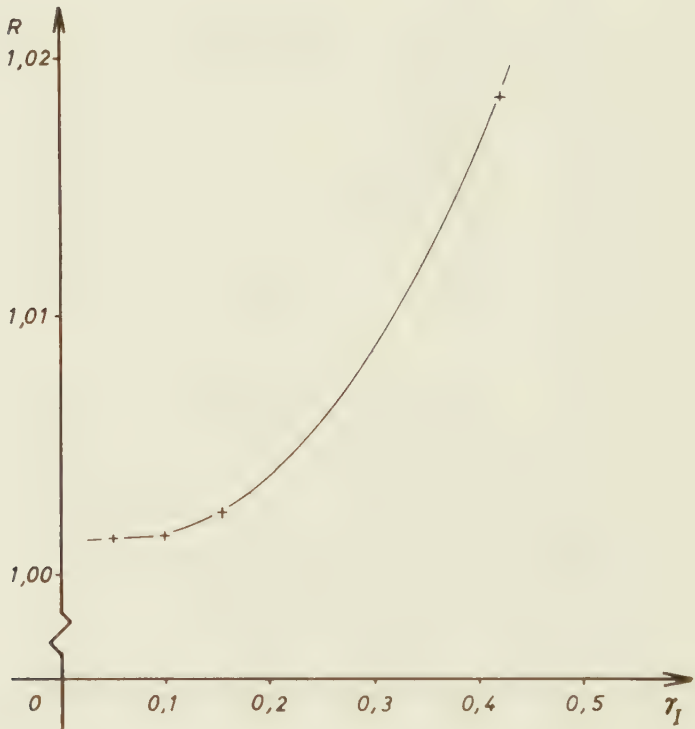


Abbildung 7.21. Reduktionsfaktor R

7.3. Trennstufenzahl mit Entnahme

In 6.3. wurde schon erwähnt, daß die Integration der Gleichung (6.04) für die Fälle mit optimaler Entnahme ($\sigma \neq 0$) und ohne Entnahme ($\sigma = 0$) Gleichungen liefert, die nur um den Faktor 2 verschieden sind: für $\sigma \neq 0$ gilt die Gleichung (6.15), für $\sigma = 0$ die Gleichung (7.06). Dieses theoretische Ergebnis wurde im Experiment nachgeprüft. Dabei wurden jeweils die in 7.2. erhaltenen optimalen Umlaufgeschwindigkeiten w_{opt} (Tab. 7.08.) für die einzelnen Ausgangskonzentrationen γ_1 an der Säule eingestellt. Der Gleichgewichtszustand wurde wie im Fall ohne Entnahme (7.2.) durch die Kontrollanalyse festgestellt. Im Gegensatz zu 7.2. wurde jetzt die Säule mit einer Entnahme σ belastet. Anstatt der laufenden Meßproben m_1 wurden je nach Größe der Ausgangskonzentration Entnahmeproben zwischen 1 - 2 ml S100 / 10 min und 10 ml S100 / 2 min abgenommen. In der Tabelle 7.10. sind die so erreichte Endkonzentration $\bar{\gamma}_{TE}$ und die erreichte Trennstufenzahl $\bar{n}_E$ in Abhängigkeit von der Entnahme σ mit der Ausgangskonzentration γ_1 als Parameter gezeigt. Der Querstrich soll die Größensymbole von denen im Fall ohne Entnahme unterscheiden. Das Ergebnis in der Abbildung 7.22. wird anschaulicher, wenn man mit der Kontinui-

Tabelle 7.10. Erreichte Endkonzentration $\bar{\gamma}_{TE}$, erreichte

Trennstufenzahl $\bar{n}_E$ und Belastungsgrad β

Parameter : γ_i

γ_i	$\sigma \cdot 10^6$ [Mol/sec]	$\bar{\gamma}_{TE}$	$\bar{n}_E$	$\beta \cdot 10^2$
0,0500	0,70	0,18	2,8516	6,98
	1,40	0,23	3,4669	19,31
	1,75	0,26	3,7913	28,18
	2,10	0,28	3,9938	37,04
	3,50	0,24	3,5779	50,98
	5,25	0,19	2,9842	56,35
0,1000	1,75	0,28	2,4926	10,90
	2,45	0,32	2,8719	18,65
	2,80	0,35	3,1401	24,22
	3,50	0,37	3,3128	32,70
	4,55	0,36	3,2568	40,94
	7,35	0,30	2,6860	50,87
0,1569	2,45	0,33	1,9248	7,93
	3,85	0,39	2,4409	16,79
	5,25	0,45	2,9290	28,79
	7,00	0,44	2,8487	37,08
	9,80	0,40	2,5239	44,57
	17,50	0,32	1,8348	53,40
0,4261	13,30	0,59	1,2511	5,94
	24,50	0,62	1,4886	12,95
	38,50	0,64	1,6508	22,44
	47,60	0,65	1,7332	29,04
	73,85	0,62	1,4886	39,02
	109,55	0,58	1,1732	45,94

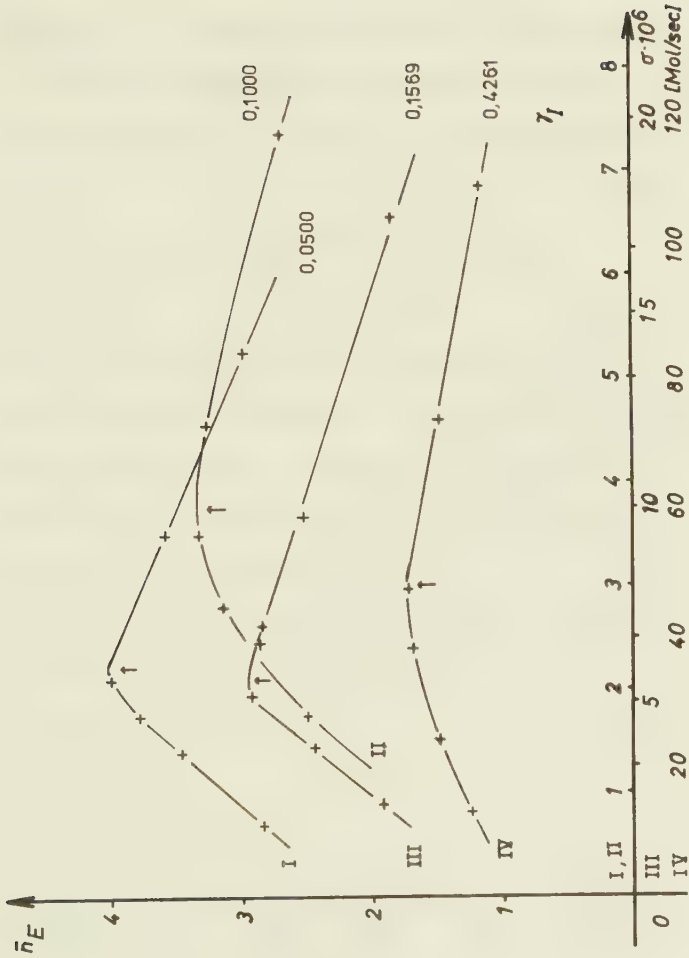


Abbildung 7.22. Erreichte Trennstufenzahl $\bar{n}_E$ -

Parameter : γ_I -

tätsbedingung (6.03) den durch die Entnahme σ hervorgerufenen Transport τ_B berechnet und mit dem schon früher bestimmten Anfangstransport τ_A (Tab. 7.01.) vergleicht. Das Verhältnis

$$\frac{\sigma (\gamma_T - \gamma_B)}{\tau_A} = \frac{\tau_B}{\tau_A} = \beta \quad (7.14)$$

sei als Belastungsgrad β bezeichnet. Die Werte für β sind ebenfalls in der Tabelle 7.10. aufgeführt. In der Abbildung 7.23. ist die erreichte Trennstufenzahl $\bar{n}_E$ gegen den Belastungsgrad β aufgetragen. Sie zeigt einerseits einen deutlichen Abfall der Kurven vor $\beta = 0,5$, andererseits erreicht $\bar{n}$ ein ausgeprägtes Maximum. Diese maximalen Trennstufenzahlen $\bar{n}_{\max}$ treten für die einzelnen Ausgangskonzentrationen γ_I bei verschiedenen Werten für die Entnahme (und entsprechend für den Belastungsgrad) auf. Wir bezeichnen sie mit σ_{opt} und β_{opt} . Die Tabelle 7.11. enthält die Werte für $\bar{\gamma}_{T \max}$, $\bar{n}_{\max}$ und σ_{opt} in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration γ_I , die Tabelle 7.12. die Werte von β_{opt} . Weiter wurde ein Vergleich angestellt zwischen den erreichten maximalen Trennstufenzahlen mit Entnahme ($\bar{n}_{\max}$ aus der Tabelle 7.11.) und den erreichten maximalen Trennstufenzahlen ohne Entnahme ($n_{\max}$ aus der Ta-

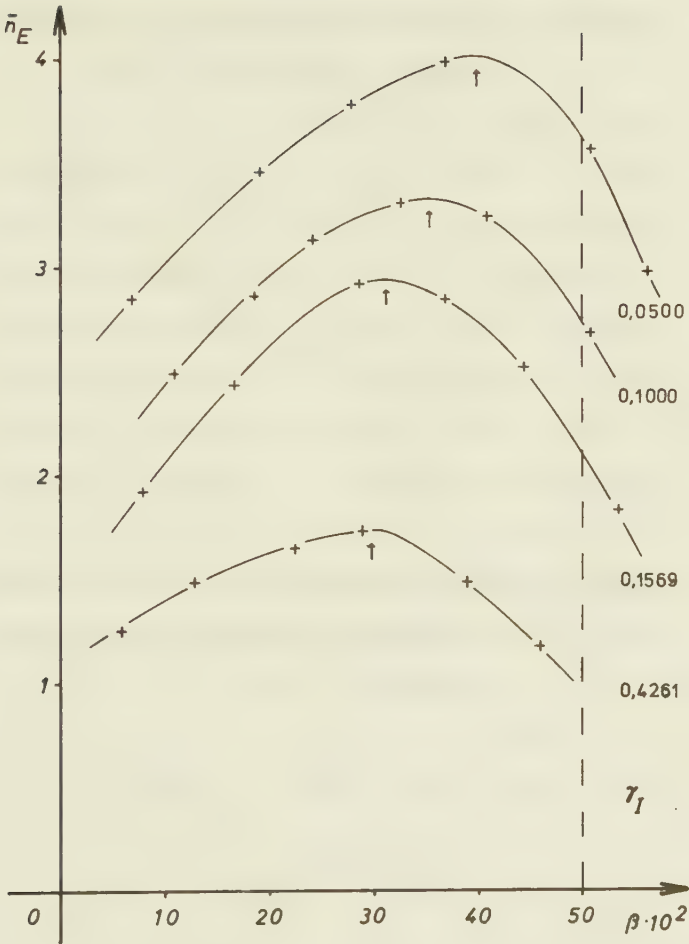


Abbildung 7.23. Erreichte Trennstufenzahl $\bar{n}_E$ -

Parameter : γ_{I-}

Tabelle 7.11. Maximale Trennstufenzahl $\bar{n}_{\max}$ und optimale

Entnahme σ_{opt} [Mol/sec]

γ_l	$\bar{\gamma}_{T \max}$	$\bar{n}_{\max}$	$\sigma_{\text{opt}} \cdot 10^6$ [Mol/sec]
0,0500	0,282	4,025	2,260
0,1000	0,374	3,34	3,744
0,1569	0,455	2,95	5,612
0,4261	0,651	1,74	48,464

Tabelle 7.12. Optimaler Belastungsgrad β_{opt} und Verhältnis

der maximalen Trennstufenzahlen mit und ohne

Entnahme

γ_l	$\beta_{\text{opt}} \cdot 10^2$	$\frac{\bar{n}_{\max} (\sigma \neq 0)}{n_{\max} (\sigma = 0)} \cdot 10^2$
0,0500	40,2	35,4
0,1000	35,5	32,6
0,1569	31,3	30,7
0,4261	29,7	21,7

belle 7.08.). Dieses Verhältnis ist ebenfalls in der Tabelle 7.12. aufgeführt. Die Abbildung 7.24. zeigt die Funktion $\sigma_{\text{opt}} = \sigma_{\text{opt}}(\gamma_1)$. Die bei w_{opt} und σ_{opt} erzielten maximalen Trennstufenzahlen $\bar{n}_{\text{max}}$ sind in der Abbildung 7.25. dargestellt. Schließlich gibt die Abbildung 7.26. die beiden gebildeten Verhältnisse $\bar{n}_{\text{max}} / n_{\text{max}}$ und β_{opt} in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration γ_1 wieder. Diese beiden Verhältnisse wurden bereits in 6.2. und 6.3. angesprochen. Als Bedingung für die optimale Arbeitsweise einer Kolonne wurde in 6.3. gefordert, eine Trennsäule so stark zu belasten, daß man nur die Hälfte des Trennfaktors erhält, den man im Zustand ohne Entnahme erreichen würde. Mit unserer rechteckigen Kaskade erzielten wir bis zu 35 % statt der für die ideale Kaskade geforderten 50 % der Trennstufenzahl ohne Entnahme. Die Werte durchliefen außerdem ein Maximum bei einer Entnahme, die unter Berücksichtigung der Gleichung (6.03) mit ähnlichen Abstrichen gleich dem halben Anfangstransport ist ; der optimale Belastungsgrad β_{opt} liegt bei unseren Experimenten zwischen 30 % und 40 % . Damit können wir auch die in 6.2. (Gleichung 6.10) ausgesprochene Optimierungsbedingung als bestätigt ansehen.

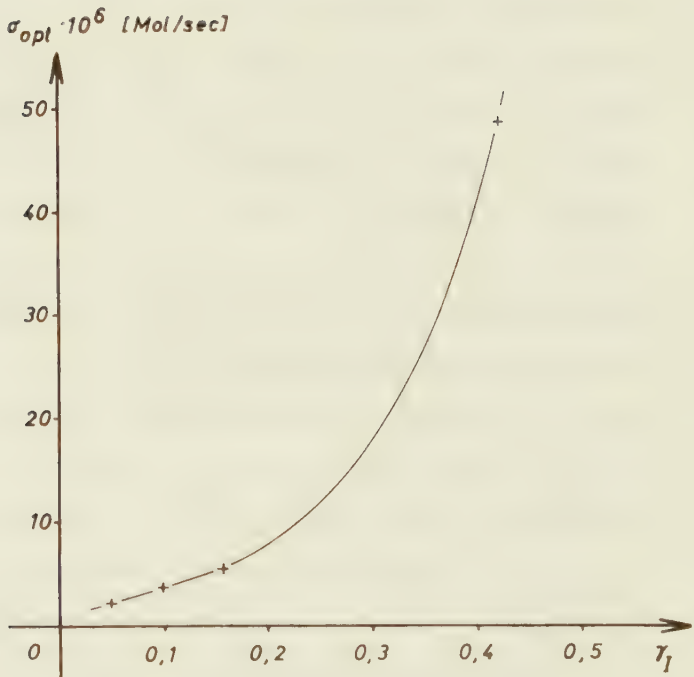


Abbildung 7.24. Optimale Entnahme σ_{opt} [Mol/sec]

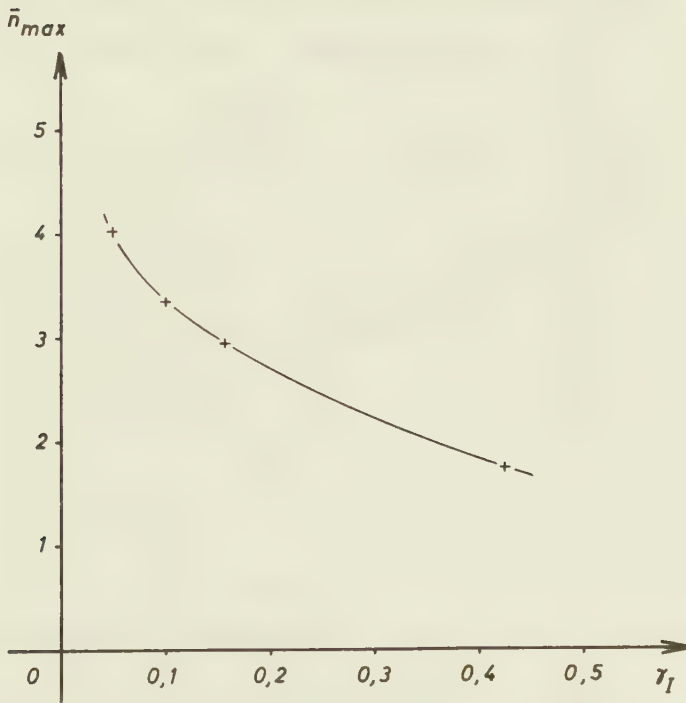


Abbildung 7.25. Maximale Trennstufenzahl $\bar{n}_{max}$;

$$\underline{w = w_{opt}} ; \underline{\sigma = \sigma_{opt}}$$

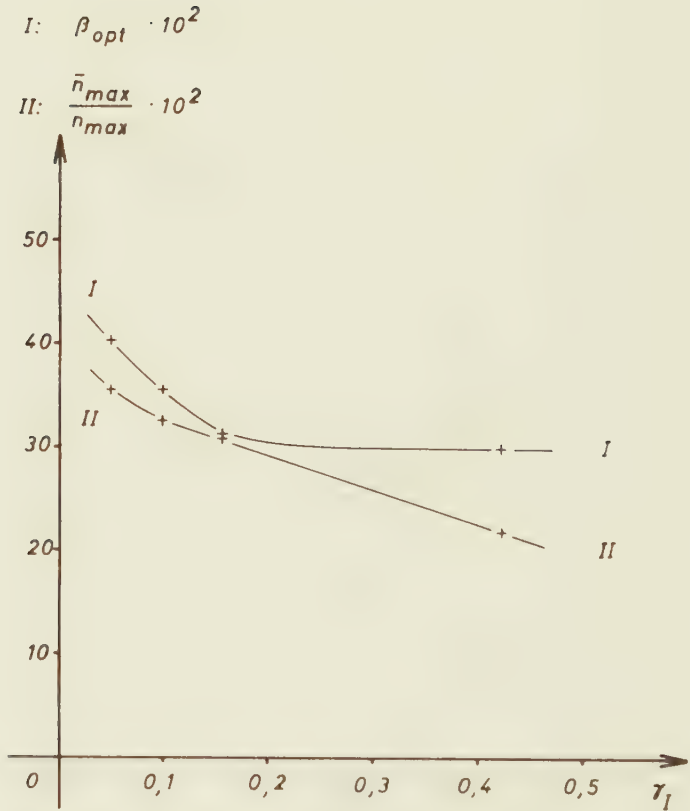


Abbildung 7.26. Optimaler Belastungsgrad β_{opt} (I) und
Verhältnis der maximalen Trennstufenzahlen
mit und ohne Entnahme (II)

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Ziele verfolgt. Zum einen ging es darum, die Bestimmung der charakteristischen Grundgrößen bei der Optimierung einer Ionenaustauscher-Trennsäule aufzuzeigen. Darüber hinaus wurde versucht, theoretisch erhaltene Optimierungsbedingungen im Experiment zu bestätigen.

Die Theorie liefert Gleichungen, die die Abmessungen optimal arbeitender Trennsäulen angeben. Es wurde gezeigt, daß die darin auftretenden Koeffizienten sich auf zwei charakteristische Grundgrößen, den Anfangstransport und die Trennbodenlänge, zurückführen lassen. Sie hängen vom zur Verfügung stehenden Austauscher und von den betrachteten Ionen ab. Nach der Bestimmung dieser Größen in einer Versuchsanlage kann die für ein gestelltes Trennproblem optimal arbeitende rechteckige Trennkolonne berechnet werden. Damit verläuft hier die Berechnung parallel wie die eines optimal arbeitenden Thermodiffusions-Trennrohres. Bei diesem lassen sich die Arbeitsparameter theoretisch aus gaskinetischen Daten errechnen, was bei der Austauschersäule nicht möglich ist. Bei unseren theoretischen Überlegungen erhielten wir zwei Bedingungen für die optimale Arbeitsweise einer Trennsäule, die in ihren Baumaßen schon optimiert ist. Nach der einen muß eine Trenn-

säule so stark belastet werden, daß der erzielte Trennfaktor halb so groß ist wie der, den man im Zustand ohne Entnahme erreichen würde. Die andere sagt aus, daß der Transport infolge dieser Belastung gerade die Hälfte des Anfangstransportes betragen muß. Die Extremalbedingung führt also zu einem Zusammenhang zwischen der intensiven Größe Konzentrationsgradient bzw. Potential und der extensiven Größe Strom bzw. Menge.

Die Lösung unseres Variationsproblems enthält weitere Parameter, die optimiert werden können. Sie sind so zu wählen, daß die Energiedissipation ein Minimum wird. Es wurde eine solche optimale Umlaufgeschwindigkeit gefunden, die noch von der Konzentration abhängt. Durch das Zusammenwirken von Konzentration und Wirbelbildung entsteht also eine weitere Dissipation. Bei unseren Experimenten sind der Trennfaktor und der Transport auf jeweils etwa ein Drittel ihres Wertes im Zustand ohne Entnahme vermindert worden. Die von Onsager geforderte Halbierung des Wertes gilt nur, wenn die Energiedissipation durch ideale laminare Ströme hervorgerufen wird. Im Gegensatz zum Trennrohr mit der Möglichkeit von laminaren Strömen herrschen in der Trennsäule grundsätzlich turbulente Ströme. Dabei fällt auf, daß dadurch die intensive und die extensive Größe in gleichem Maße reduziert sind.

9. Literatur

- (1) L. Onsager, Phys.Rev. 55 (1939) 1136.
- (2) K. Cohen,
The Theory of Isotop Separation, New York (1951).
- (3) R.C. Jones u. W.H. Furry,
Rev.Mod.Physics 18 (1946) 151.
- (4) G. Dickel, Nukleonik 5 (1963) 311.
- (5) G. Dickel, Nukleonik 5 (1963) 316.
- (6) G. Dickel u. E. Trötsch, Nukleonik 7 (1965) 85.
- (7) E. Trötsch u. G. Dickel, Nukleonik 7 (1965) 383.
- (8) E. Trötsch u. G. Dickel, Nukleonik 8 (1966) 74.
- (9) G. Dickel,
Kerntechnik, Isotopentechnik und Chemie 6 (1964) 561.
- (10) G. Dickel, Isotopenpraxis 4 (1968) 419.
- (11) S. Müller, Diplomarbeit, Univ. München (1970).
- (12) G. Dickel u. G. Böhm,
Z.Elektrochem.Bunsenges.phys.chem. 57 (1953) 201.
- (13) G. Böhm, Dissertation, Univ. München (1952).
- (14) G. Dickel u. K. Becker,
Chem.Ing.Technik 28 (1956) 529.
- (15) K. Becker, Dissertation, Univ. München (1955).

- (16) P. Deufel, Dissertation, Univ. München (1958).
- (17) G. Dickel,
Z.Elektrochem.u.angew.phys.Chemie 54 (1950) 353.
- (18) Fa. Farbenfabriken Bayer AG, Lewatit-Merkblatt,
Best.-Nr. I 1307 u. I 1374, Leverkusen (1970).
- (19) F.G. Donnan, Z.Elektrochem. 17 (1911) 572.
- (20) F.C. Nachod u. W. Wood,
J.Amer.chem.Soc. 66 (1944) 1380.
F.C. Nachod u. W. Wood,
J.Amer.chem.Soc. 67 (1945) 629.
- (21) W. Juda u. M. Carron,
J.Amer.chem.Soc. 70 (1948) 3295.
- (22) G.E. Boyd, A.W. Adamson u. L.S. Myers,
J.Amer.chem.Soc. 69 (1947) 2836.
- (23) G. Dickel u. A. Meyer, Z.Elektrochem. 57 (1953) 901.
G. Dickel u. L. v. Nieciecki,
Z.Elektrochem. 59 (1955) 913.
G. Dickel u. H. Grimmeis, J.chim.phys. (1958) 269.
G. Dickel u. E. Hübner, Kolloid-Z. 179 (1961) 60.
- (24) G. Dickel, Forschungen u. Fortschritte 39 (1965) 289.
- (25) Fa. E. Merck AG, Beilage "Kalignost",

Best.-Nr. 7 / 23 / 4.7 / 165, Darmstadt (1965).

- (26) B. Sansoni u. W. Kracke,
Z.f.anal.Chemie 243 (1968) 209.
- (27) H. Bachhuber, Diplomarbeit, Univ. München (1966).
- (28) R. Linkohr u. G. Dickel,
Z.Physik.Chemie NF 64 (1969) 138.
- (29) Ph. Frank u. R. v. Mises,
Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik
und Physik. Erster/mathematischer/Teil, I. Abschnitt,
Fünftes Kapitel : C. Carathéodory, Variationsrechnung,
Braunschweig (1930).
- (30) E. Trötsch u. G. Dickel,
Kerntechnik, Isotopentechnik und Chemie 8 (1966) 18.
- (31) G. Dickel, Z.Naturf. 16a (1961) 755.
- (32) G. Dickel u. A. Bürkholz, Z.Naturf. 16a (1961) 760.

Lebenslauf

Am 11. Juni 1943 wurde ich, Siegfried Müller, als Sohn des Imkers Martin Müller und seiner Ehefrau Rosina, geb. Waldinger, in Moosen/Vils, Kreis Erding, geboren. Mein Vater ist seit August 1944 in Rumänien vermißt. Nach der Volksschule besuchte ich das Humanistische Gymnasium, das ich im Juni 1963 in Landshut mit der Reifeprüfung abschloß.

Im Wintersemester 1963/64 begann ich mit dem Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Nach dem Anfertigen meiner Diplomarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Dickel legte ich im Juli 1970 die Diplomprüfung für Physiker ab. Im Herbst 1970 begann ich am Institut für Physikalische Chemie der Universität unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Dickel mit der vorliegenden Dissertation.

